

Производство энтропии переохлажденной жидкости в методе электростатической левитации

А. В. КОСТАНОВСКИЙ, М. Е. КОСТАНОВСКАЯ

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

На основе экспериментальной термограммы для сферического образца молибдена методом электростатической левитации изучены изменение производства энтропии от времени и взаимосвязь между силой и потоком. Обнаружено, что в процессе переохлаждения жидкой фазы молибдена достоверность линейной зависимости между силой и потоком составляет не более 25 %. Даны оценки максимальных значений амплитуды флуктуаций температуры и производства энтропии в процессе переохлаждения жидкого никеля.

Ключевые слова: температура, сила, поток, плотность производства энтропии (скорость производства энтропии), неравновесная термодинамика, молибден.

On the basis of experimental thermogram for the spherical sample by means of the electrostatic levitation method the time change of entropy generation rate and the correlation between force and a heat flux are investigated. It is revealed that over the process of supercooling of the molybdenum liquid phase the reliability of linear dependence between force and a heat flux does not exceed 25 %. The estimations of maximal values of amplitude of temperature fluctuations of and entropy generation over the process of nickel supercooling are presented.

Key words: temperature, force, flow, entropy generation density (entropy generation rate), nonequilibrium thermodynamics, molybdenum.

В [1] были исследованы зависимость производства энтропии p от времени t и взаимосвязь между силой F и потоком J для тепловой нестационарной задачи в отсутствие градиента температуры на основе экспериментальной термограммы, полученной в процессе охлаждения твердой фазы молибдена Мо для сферического образца методом электростатической левитации [2]. Данный метод также применяли для изучения свойств жидкой фазы Мо. Из термограммы следует, что первоначально температура жидкости, измеряемой на поверхности капли, уменьшается от равновесной температуры кристаллизации $T_{p,k}$ до температуры переохлаждения T_n , а затем самопроизвольно вновь нагревается до $T_{p,k}$. Участок термограммы, отвечающий метастабильным переохлажденным состояниям жидкой фазы Мо, использовали для определения удельной изобарной теплоемкости и интегральной полусферической излучательной способности. Уравнение, по которому определяли теплоемкости твердой и жидкой фаз, представляет мгновенный баланс теплоты

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

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

Вопрос о режиме термодинамики, при котором изучались указанные свойства, в [2] не обсуждался. Цель настоящей статьи — исследование зависимости производства энтропии от времени и взаимосвязи между силой и потоком в

процессе переохлаждения жидкой фазы Мо в эксперименте электростатической левитации для выяснения возможности отнесения измеренных свойств, например, к линейному режиму неравновесной термодинамики.

Производство энтропии переохлажденной жидкой фазы в эксперименте электростатической левитации.

Первоначально выполним оценки, аналогичные проведенным при анализе процесса охлаждения твердой фазы Мо. Рассчитаем время t_{kp} , соответствующее критическому значению числа Фурье $Fo_{kp} = at_{kp}/r^2 = 0,5$ [3] (a — температуропроводность; $r = 0,75$ мм — радиус сферической капли жидкости [2]), т. е. время перехода к регулярному режиму. Время $t_{kp} \approx 0,02$ с примерно в 28 раз меньше времени охлаждения

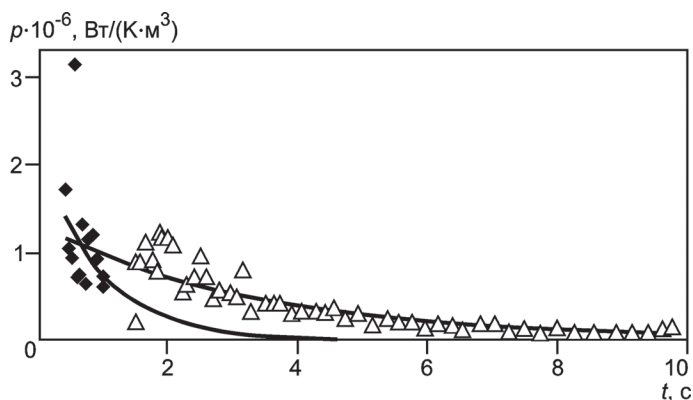


Рис. 1. Зависимость плотности производства энтропии от времени при охлаждении твердой и переохлажденной жидкой фаз Мо:

◆ — переохлажденная жидкость, $y = 2 \cdot 10^6 \exp(-1,0771x)$, $R^2 = 0,223$;
△ — твердая фаза, $y = 10^6 \exp(-0,2955x)$, $R^2 = 0,8394$

жидкой фазы $\Delta t_{\text{ж}} \approx 0,6$ с. Следовательно, стадией неупорядоченного режима, в которой начальное распределение температуры играет существенную роль, можно пренебречь. Критерий Старка [4] для режима охлаждения жидкой фазы Мо оценивается значением $St = \sigma T^3 r / \lambda \approx 0,013$, где λ — теплопроводность. Это позволяет предполагать, что при $t_{\text{кр}} < t < 0,6$ с поле температуры по радиусу капли является равномерным. Соблюдение равенства $T(r) \approx \text{const}$ означает, что температуру, измеренную на поверхности капли, можно относить ко всей ее массе. Анализ (1) показывает, что радиационный тепловой поток расходуется на изменение средней по объему температуры во времени, а не на создание градиента температуры по радиусу. Следовательно, как и в случае охлаждения твердой фазы Мо, имеем нестационарную тепловую задачу при отсутствии градиента температуры по радиусу образца.

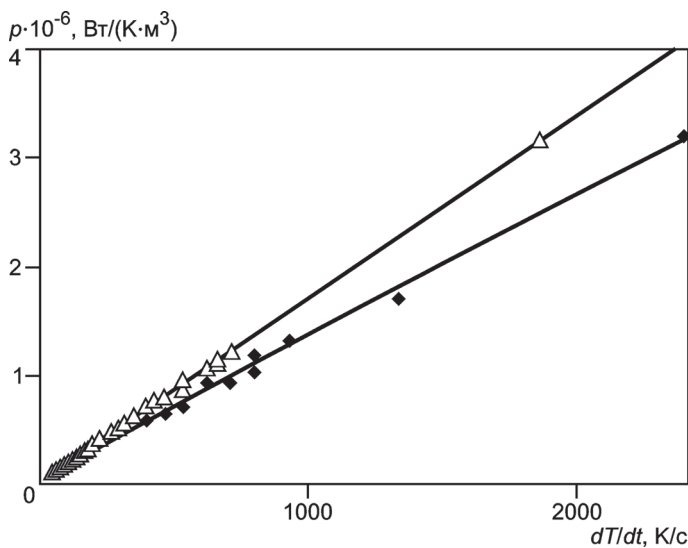


Рис. 2. Зависимость производства энтропии от скорости изменения температуры для твердой и переохлажденной жидкой фаз Мо:
 ◆ — переохлажденная жидкость, $y = 1293,7x + 73155$, $R^2 = 0,9945$;
 Δ — твердая фаза, $y = 1678,4x + 33213$, $R^2 = 0,9991$

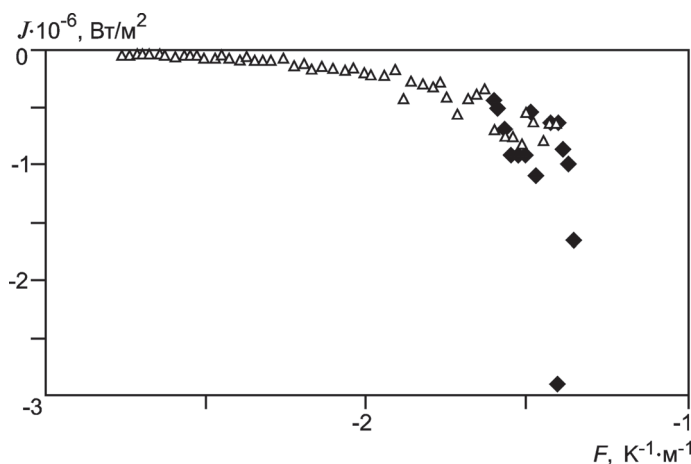


Рис. 3. Влияние силы F на поток J в процессе охлаждения переохлажденной жидкости и твердой фазы Мо:
 ◆ — переохлажденная жидкость; Δ — твердая фаза

Равномерное распределение температуры по радиусу означает, что можно рассчитать плотность производства энтропии, отнесенную к единице объема:

$$p(t) \equiv ds_1(t)/dt, \quad (2)$$

где ds_1/dt — скорость изменения плотности энтропии $s = S/V$ (S — энтропия; V — объем), обусловленная необратимыми процессами внутри системы. В стационарном состоянии полная плотность энтропии системы $s = \text{const}$ [5], поэтому из равенства

$$ds/dt = ds_1/dt + ds_2/dt = 0 \quad (3)$$

следует, что плотность производства энтропии можно определить с использованием скорости изменения плотности энтропии ds_2/dt , отвечающей за обмен энергией с внешней средой:

$$p(t) \equiv ds_1(t)/dt = -ds_2(t)/dt. \quad (4)$$

В [1] для процесса охлаждения твердой фазы Мо на основе выполнения мгновенного баланса теплоты (1) было сделано предположение о таком же мгновенном выполнении уравнения (3), что позволило определить зависимость плотности производства энтропии от времени [5]:

$$p(t) \equiv ds_1(t)/dt = -ds_2(t)/dt \approx -\Delta s_2/\Delta t \approx \\ \approx \rho C_p \ln((T(t_2)/T(t_1))/(t_2 - t_1)), \quad (5)$$

где ρ — плотность Мо; $T(t_1)$, $T(t_2)$ — значения температуры на кривой охлаждения твердой фазы Мо, отвечающие моментам времени t_1 , t_2 .

Найденная по (5) зависимость $p(t)$ подтвердила, что при охлаждении и стремлении к равновесному состоянию твердой фазы Мо соблюдается ее основное свойство — стремление к нулю. Применим аналогичный метод при определении $p(t)$ для процесса охлаждения переохлажденной жидкой фазы Мо. Ее плотность и теплоемкость в диапазоне изменения температуры 2500 — 3000 К будем принимать постоянными и равными $\rho = 9082$ кг/м³ и $C_p = 420,6$ Дж/(кг · К) [7]. На рис. 1 приведены зависимости плотности производства энтропии для процессов самопроизвольного охлаждения твердой и переохлажденной жидкой фаз Мо, рассчитанные по (5). Для метастабильной фазы $p(t)$ характеризуется, как и в случае охлаждения твердой фазы, экспоненциальной функцией от времени, однако для метастабильной фазы экспонента имеет невысокую достоверность аппроксимации ($R^2 = 0,223$) по сравнению с твердой фазой ($R^2 = 0,8394$). Тем не менее важно, что экспоненциальная зависимость $p(t)$ воспроизводится, а это является отличительной особенностью рассматриваемой задачи (нестационарное охлаждение в отсутствие градиента температуры). Из рис. 1 следует, что кривая $p(t)$ для переохлажденной жидкости аналогична кривой для твердой фазы: она положительная во всем диапазоне изменения времени и имеет одинаковые знаки первой и второй производных, которые отвечают за стремление к минимуму:

$$p(t) > 0, dp(t)/dt < 0, d^2p(t)/dt^2 > 0. \quad (6)$$

Отметим, что для переохлажденной жидкости $p(t)$ с течением времени при приближении к температуре максимального переохлаждения $T_{n,max}$ не достигает нулевого значения. Из экспериментальной термограммы [2] следует, что минимальное экспериментальное значение температуры переохлаждения соответствует $T_{n,min} \approx 2500$ К и отвечает времени $t \approx 1,0$ с. При экстраполяции функции $T(t)$ можно оценить значение времени $t_{n,max} \approx 1,2$ с, при котором температура капли могла соответствовать температуре максимального переохлаждения молибдена $T_{n,max} = 2370$ К [8]. Значение $t_{n,max} \approx 1,2$ с и меньше значения $t \approx 4$ с, при котором $p = 0$ (см. рис. 1). Тот факт, что не выполняется условие $p(t) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_{n,max}$, не противоречит термодинамике, так как метастабильная переохлажденная жидкость не стремится к равновесному состоянию, а наоборот удаляется от равновесной температуры фазового перехода.

Определим взаимосвязь между силой и потоком тепла в процессе переохлаждения жидкой фазы Мо. Известно, что в линейном режиме термодинамики соблюдается билинейная зависимость производства энтропии от силы и соответствующего ей потока. Отметим, что конкретные выражения для силы и потока в каждой задаче являются различными [5]. Например, для стационарной задачи теплопроводности при наличии градиента температуры силой, которая вызывает тепловой поток, является $\nabla(1/T)$. Выразим плотность производства энтропии через силу F (первый сомножитель) и поток J (второй сомножитель), положив $\Delta T > 0$, $\Delta t > 0$:

$$p(t) = FJ \approx -\frac{\Delta s_2(T, t)}{\Delta t} \approx -\frac{\rho C_p \ln(T_2(t_2)/T_1(t_1))}{t_2 - t_1} \approx \frac{f \ln((T_1 - \Delta T)/T_1)}{V \Delta T} - \frac{V \Delta T \rho C_p}{f \Delta t}, \quad (7)$$

$$F \approx \frac{\ln(T_2/T_1)f}{\Delta T} \frac{f}{V} \approx \frac{3 \ln((T_1 - \Delta T)/T_1)}{\Delta T r}, \quad J \approx \frac{V \Delta T \rho C_p}{f \Delta t} \approx \frac{dT}{dt}.$$

Из (7) следует, что плотность производства энтропии прямо пропорциональна скорости изменения температуры капли. На рис. 2 приведена зависимость $p(t)$ от скорости изменения температуры $dT/dt = 0...2500$ К/с, рассчитанная для режимов охлаждения жидкой и твердой фаз Мо. При одинаковой скорости dT/dt твердая фаза имеет более высокие значения $p(t)$ по сравнению с переохлажденной жидкостью, так как при одинаковой температуре скорость ее изменения для жидкой фазы выше, чем для твердой. Потому при одинаковом значении dT/dt температура переохлажденной жидкости ниже и величина $p(t)$ также меньше по сравнению с твердой фазой.

Рассматриваемый эксперимент является уникальным инструментом для изучения зависимости производства энтропии от времени и нахождения взаимосвязи между силой и потоком для переохлажденной жидкости в метастабильной области. На рис. 3 показана зависимость $J(F)$ для переохлажденной жидкости, а также твердой фазы Мо. Видно, что переохлажденная жидкость характеризуется более сильной функциональной зависимостью потока от силы по сравнению с твердой фазой. Достоверность аппроксимации экспериментальных точек линейной функцией для твердой и метастабильной фаз будет соответственно 55 и 25 %. Это означает, что свойства, измеренные в метастабильной области, могут быть отнесены к линейному режиму термодинамики достаточно условно.

Обсуждение результатов. Изобарная теплоемкость жидкой фазы Мо изучалась, в основном, методом электрического взрыва тонких проволочек в нестационарном тепловом режиме при скоростях изменения температуры около $10^5...10^9$ К/с. Численные значения C_p по результатам различных работ составляют 48 и 69,7 Дж/(моль · К) [9] и значительно отличаются от теплоемкости, приведенной в [2] для переохлажденной жидкости, $C_p \approx 30$ Дж/(моль · К). Отметим, что если в анализируемом эксперименте [2] при $dT/dt \leq 2,5 \cdot 10^3$ К/с линейность между силой и потоком выполняется с невысокой достоверностью, то можно предполагать, что в экспериментах, где измерения проводились при $dT/dt \gg 2,5 \cdot 10^3$ К/с, линейный режим термодинамики не реализуется. В этой связи возникают вопросы о возможной зависимости численных значений теплоемкости от режима термодинамики, в котором они были определены, и о корректности характеризовать свойства, измеренные в неравновесных режимах, переменными, применяемыми при описании равновесного состояния вещества [10, 11].

Предложенный выше метод определения производства энтропии можно использовать для получения исходной информации при изучении устойчивости метастабильного состояния переохлажденной жидкости. Анализ термограмм, приведенных в [2, 12, 13], показывает, что температура металлов в процессе переохлаждения не достигает температуры максимального переохлаждения [8]. Процесс переохлаждения мог нарушаться внешними факторами, например колебательными и вращательными движениями капли, о чем указывалось в [2]. Экспериментальные термограммы метода электростатической левитации [2, 12, 13] не позволяют объяснить преждевременное нарушение процесса переохлаждения с точки зрения термодинамики, так как на них отсутствуют флуктуации температуры [5]. Возможно, диагностическая аппаратура не обладала достаточной чувствительностью для фиксации этих флуктуаций или на термограммах представлены зависимости $T(t)$ для усредненных значений температуры. Термограммы, приведенные в [14, 15] и полученные тем же методом для Ni и Ge, более информативны, так как показывают рост амплитуды флуктуаций температуры при увеличении переохлаждения жидкой фазы. На рис. 4 для Ni приведено изменение (в процентах) максимальных значений амплитуды колебаний температуры

$\Delta T \cdot 100/\bar{T} = (T_{max} - \bar{T}) \cdot 100/\bar{T}$, где $\bar{T}(t) = at^2 + bt + c$, при удалении от равновесной температуры кристаллизации $T_{p,k}$. В области, прилегающей к $T_{p,k} \approx 1728$ К, относительная амплитуда колебаний температуры составляет $\pm 0,3$ %, а при температуре переохлаждения $T_n \approx 1490$ К относительная амплитуда возрастает и приближается к $\pm 1,6$ %. Аналогичные оценки для Ge показали, что при $T_{p,k} \approx 1211$ К эта величина будет равна $\pm (0,2 - 0,4)$ %, а при $T_n \approx 1155$ К составит $\pm 0,6$ %. Следовательно, при продвижении в метастабильную область наблюдается рост амплитуды флуктуаций температуры, однако в численном выражении эти амплитуды незначительны.

Оценим флуктуации производства энтропии в процессе переохлаждения жидкой фазы Ni с учетом данных рис. 4. На рис. 5 приведены результаты оценки флуктуаций плотности производства энтропии $(\rho_{max}(t) - \bar{\rho}) \cdot 100/\bar{\rho}$, где $\rho_{max}(t) - \bar{\rho} = \Delta \rho$, относительно усредненных значений $\bar{\rho} = 171617 \exp(-0,0536t)$ в зависимости от средних для данно-

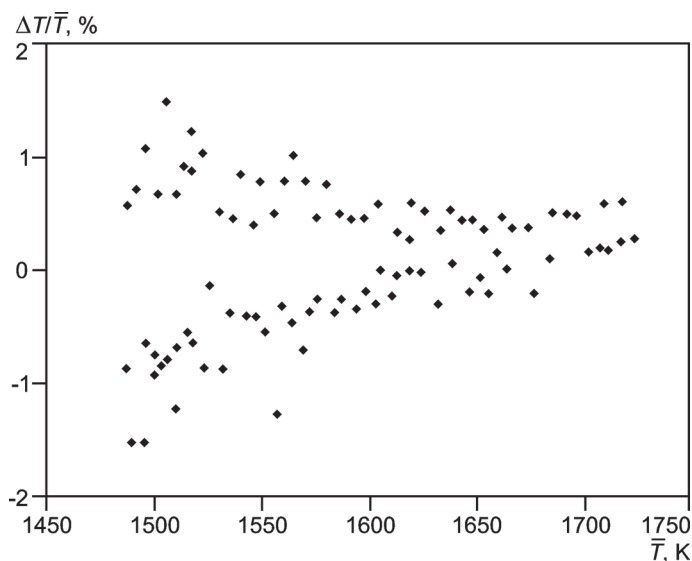


Рис. 4. Зависимость максимальных значений амплитуды флуктуаций температуры от средних значений температуры для переохлажденной жидкой фазы Ni

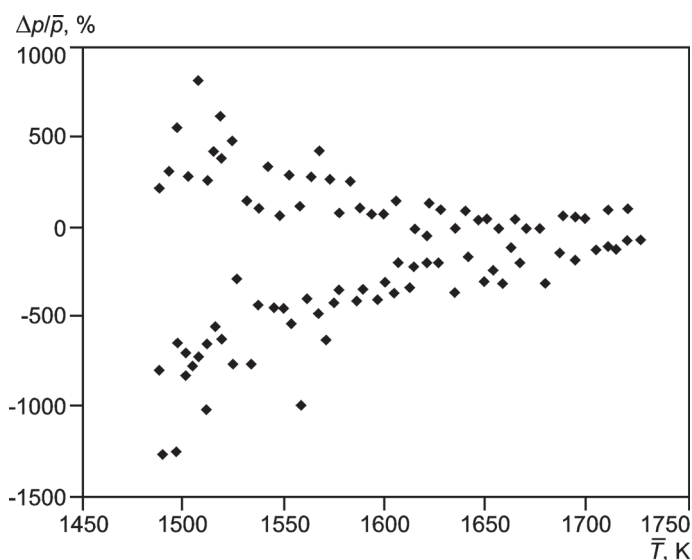


Рис. 5. Зависимость относительных флуктуаций (максимальные значения флуктуаций температуры на термограмме) производства энтропии от средних для данного момента времени значений температуры для процесса переохлаждения жидкой фазы Ni, $\bar{p} = 171617 \exp(-0,0536t)$

го момента времени значений температуры $\bar{T}(t)$. Отметим, что численные значения флуктуаций $p(t)$ зависят от выбора шага Δt , поэтому в данных расчетах использовали $\Delta t = 0,076$ с, что соответствует средним значениям Δt , с учетом которых находили усредненные значения $\bar{p}(t)$. Расчеты, выполненные для разных значений Δt , показали, что принципиальное отличие в амплитудах флуктуаций температуры и производства энтропии сохраняется.

Из рис. 5 следует, что флуктуации $p_{\max}(t)$ характеризуются сотнями процентов и возрастают при приближении к тем-

пературе переохлаждения T_n . Известно, что флуктуации производства энтропии рассматривают как основную причину смены режимов в разнообразных задачах [5, 16], поэтому данные рис. 5 могут трактоваться в качестве одной из причин нарушения процесса переохлаждения прежде, чем температура капли Ni $T_n \approx 1480$ К достигла своего максимального значения $T_{n,\max} \approx 1416$ К [8]. Таким образом, на основе экспериментальных данных метода электростатической левитации и выполненного выше анализа флуктуаций производства энтропии можно исследовать нарушение устойчивости метастабильного состояния переохлажденной жидкости.

Выводы. Термодинамический анализ экспериментальной термограммы, полученной методом электростатической левитации (нестационарный тепловой режим в отсутствие градиента температуры), показал, что процесс переохлаждения жидкой фазы Mo характеризуется стремлением плотности производства энтропии к минимуму при приближении к температуре максимального переохлаждения. Как и в случае твердой фазы Mo, зависимость $p(t)$ для переохлажденной жидкости отвечает экспоненциальной функции от времени. Линейная зависимость между силой и соответствующим ей потоком в метастабильной области существования переохлажденной жидкости Mo имеет невысокую достоверность аппроксимации ($R^2 \approx 25\%$). Намечена перспектива изучения нарушения устойчивости метастабильного состояния жидкости на основе флуктуаций производства энтропии. Полученные результаты имеют фундаментальное значение для характеристики зависимостей $p(t)$ и $J = f(F)$ в нестационарной тепловой задаче при отсутствии градиента температуры, а также прикладное значение, так как акцентируют внимание на необходимости определения режима неравновесной термодинамики, если свойства исследуются в нестационарных условиях.

Л и т е р а т у р а

1. Костановский А. В., Костановская М. Е. Термодинамическое приложение метода электростатической левитации // Измерительная техника. 2012. № 9. С. 34—37.
2. Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S. Noncontact measurements of thermophysical properties of molybdenum at high temperatures // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. N 2. P. 555—568.
3. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
4. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975.
5. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics from heat engines to dissipative structures. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
6. Fogiel M., Wike R. The Thermodynamics problem Solver. New Jersey: Research & Education Association, 2004.
7. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
8. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
9. Теплофизические свойства молибдена и его сплавов: Справочник / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Металлургия, 1990.
10. Шпильрайн Э. Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.

11. 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.

12. Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S. Thermophysical property measurements of supercooled and liquid rhodium // Intern. J. Thermophysics. 2003. V. 24. N 4. P. 1121—1136.

13. Paradis P.-F., Ishikawa T., Koike N. Thermophysical property measurements of liquid and supercooled cobalt // High Temp. — High Press. 2008. V. 37. P. 5—11.

14. Rhim W.-K., Ishikawa T. Thermophysical properties of molten germanium measured by a high-temperature electrostatic levitator // Intern. J. Thermophysics. 2000. V. 21. N 2. P. 429—443.

15. Rulison A. J., Rhim W.-K. Constant-pressure specific heat to hemispherical total emissivity ratio for undercooled liquid nickel, zirconium, and silicon // Metallurgical and Materials Trans. B. 1995. V. 26B. P. 503—508.

16. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamics of structure, stability and fluctuations. N.Y.: Wiley, 1971.

Дата принятия 03.10.2012 г.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

621.317.3

Алгоритм измерения вектора гармонического сигнала, инвариантный к помехам, описываемым периодическими функциями

Ю. Р. АГАМАЛОВ

Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН, Москва, Россия,
e-mail: agamalov@ipu.ru

Предложен новый алгоритм измерения векторов гармонических сигналов путем их неравномерной частотозависимой дискретизации и алгебраического суммирования множеств дискретных отсчетов, инвариантный к произвольному числу аддитивных периодических помех. Алгоритм обеспечивает эффективное подавление помех при весьма простой реализации и предназначен для применения в средствах измерений активных и пассивных величин переменного тока.

Ключевые слова: вектор гармонического сигнала, алгоритм измерения, неравномерная частотозависимая дискретизация.

The new algorithm of harmonic signals measurement vector by means of its irregular frequency dependent discretization and algebraic summation of sets of discrete values invariant to arbitrary number additive periodic noises is suggested. The algorithm ensures a high suppression of noises at very simple realization and is intended for application in instruments for measurement of AC active and passive quantities.

Key words: harmonic signal vector, measurement algorithm, irregular frequency dependent discretization.

Статья посвящена решению одной из фундаментальных проблем измерительной техники — измерению сигналов в условиях действия помех, а именно, измерению векторов гармонических сигналов на фоне периодических помех произвольного вида. Трудности ее решения связаны с широкополосностью таких помех, а также многообразием измеряемых величин и решаемых измерительных задач, предъявляющих самые разнообразные требования к средствам измерений (СИ).

В последнее время в связи с резко возросшей интеллектуализацией СИ повысилось внимание к математическим методам борьбы с помехами. Подобные методы весьма

эффективно реализуются в СИ, основанных на дискретизации и цифровой обработке сигналов. Такие СИ отличаются простотой исполнения, многофункциональностью, высоким быстродействием, легкой адаптацией к изменяющимся условиям протекания измерительного процесса и рядом других преимуществ перед СИ с аналоговым преобразованием сигналов. Вместе с тем, обеспечение высокой помехоустойчивости подобных СИ сопряжено с немалыми трудностями, преодоление которых приводит к потере части отмеченных преимуществ. В случае измерений на переменном токе эти трудности возрастают, особенно когда возникает необходимость разделения сигналов, часто с близкими или почти кратными частотами.