

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

Теплофизические свойства ядерного топлива

Лабораторный практикум

Москва 2021

УДК 621.039.54(07)
ББК 31.46я73
Т 34

Теплофизические свойства ядерного топлива: *Лабораторный практикум* / А.В. Тенишев, Д.П. Шорников, В.В. Михальчик, А.В. Лунев, С.А. Покровский, Р.С. Кузьмин [Электронный ресурс] М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – 92 с.

В учебном пособии представлены лабораторные работы по измерению теплофизических свойств ядерного топлива. Дан обзор теплофизических свойств основных ядерных топливных материалов. Включенные в практикум методы измерения, а именно калориметрия, дифференциальный термический анализ, дилатометрия и метод лазерной вспышки, широко используются в настоящее время. Каждый из приведенных разделов пособия содержит краткое изложение теоретических основ, используемых при выполнении работ. Приведены методики измерения свойств, описания установок и инструкции по их использованию, порядок обработки результатов измерений и оформления отчетов, а также контрольные вопросы.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям «Технология разделения изотопов и ядерное топливо», «Материаловедение и технологии материалов», «Ядерные реакторы и материалы» и «Ядерная энергетика и теплофизика». Используется в дисциплинах «Материаловедение», «Материалы ядерных реакторов» и «Ядерные топливные материалы».

Рецензенты: канд. техн. наук, доцент НИЯУ МИФИ
И.Е. Люблинский;
канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории
НИЦ «Курчатовский институт» С.Н. Коршунов

ISBN 978-5-7262-2739-9

© *Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2021*

Редактор *Е.Е. Шумакова*

Подписано в печать 21.09.2021. Формат 60x84 1/16.

Уч.-изд.л. 5,75. Печ.л. 5,75. Изд. № 005-1.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское ш., 31.

Содержание

Введение	4
1. Общие понятия о теплофизических свойствах.....	6
1.1. Теплоемкость.....	7
1.2. Теплопроводность.....	16
1.3. Термическое расширение.....	36
1.4. Тепловые эффекты при фазовых переходах	47
2. Методы измерения теплофизических свойств	50
2.1. Калориметрия.....	50
2.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	56
2.3. Дилатометрия.....	56
2.4. Метод лазерной вспышки	59
3. Комплекс установок для определения теплофизических свойств	68
3.1. Установка для ДТА и калориметрии	68
3.2. Установка для дилатометрии	73
3.3. Установка для определения температуропроводности	76
4. Содержание лабораторной работы	81
4.1. Порядок выполнения работы	81
4.2. Определение теплофизических свойств диоксида урана.....	85
4.3. Представление результатов, их анализ и обработка.....	86
5. Практические навыки, приобретаемые студентами.....	88
5.1. Лаборантские приемы.....	88
5.2. Исследовательские элементы	88
6. Форма рабочего журнала	88
7. Наглядные пособия, ТСО	89
8. Вопросы входного контроля.....	89
9. Контрольные вопросы	90
Список литературы	91

Введение

Разработка методов преобразования энергии, развитие атомной энергетики, космической техники, исследований по термоядерному синтезу подразумевает наличие надежных данных по нейтронно-физическим, теплофизическим и механическим свойствам материалов, которые используются при создании ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и энергетического оборудования.

Для создания и обеспечения нормальной работы ядерных энергетических установок используются вещества, обладающие необходимыми для данного типа ЯЭУ нейтронно-физическими и теплофизическими свойствами. Нейтронно-физические свойства веществ обеспечивают нужный спектр нейтронов, а теплофизические – отвод энергии, выделяющейся в ЯЭУ при обеспечении температур, требуемых для работы всех элементов ЯЭУ. Эффективность отвода тепловой энергии, выделяющейся в активной зоне реактора, определяется выбором термодинамического цикла ЯЭУ, материалов активной зоны и энергетического оборудования. Рациональный выбор материалов с подходящими нейтронно-физическими, теплофизическими и механическими свойствами обеспечивает надежную работу элементов ЯЭУ при эксплуатации.

Теплопроводность топливной композиции тепловыделяющих элементов определяет перепад температур в твэлах при заданном объемном тепловыделении, а температура является одним из главных факторов структурных изменений в топливе и ряда других процессов, определяющих надежность твэла.

В процессе эксплуатации ЯЭУ материалы ядерных реакторов подвергаются одновременному воздействию облучения, высоких температур, статических и динамических нагрузок, а также физико-химическому воздействию. Это приводит к изменению теплофизических и механических свойств материалов, что, в свою очередь, может стать причиной выхода из строя элементов активной зоны.

Исследование теплофизических свойств материалов в рабочих условиях, а также после облучения требует создания специальных методов исследования и сложного оборудования.

Проведение измерений в защитных камерах, а также внутриреакторные измерения определяют геометрию и размеры образцов. Измерительные устройства должны иметь повышенную надеж-

ность, так как доступ к ним затруднен. На измерительную схему и приборы накладываются дополнительные требования, связанные с удаленностью объекта исследования от пульта управления.

Для однозначной интерпретации получаемых экспериментальных результатов исследуемое вещество должно быть паспортизовано, т.е. предварительно определены его состав, особенности структуры, технология изготовления, плотность, пористость, стехиометрия и так далее. Если измерения проводятся в течение длительного времени, и возможно изменение исходных параметров, то они должны быть определены и после проведения измерения.

Осуществляемые в ЯЭУ энергетические циклы и способы получения энергии определяют диапазон температур и давлений, в котором необходимы знания теплофизических свойств теплоносителей и рабочих тел, и если рассматривать теплофизику ЯЭУ в целом, то область температур простирается от температуры конденсации жидкого гелия до 3000 К и выше.

Задача физического расчета ЯЭУ состоит из трех взаимосвязанных задач: теплогидравлического расчета, нейтронно-физического расчета и прочностного расчета. Значения термодинамических величин и кинетических коэффициентов используются при теплогидравлическом расчете ЯЭУ. Результаты расчета полей температур в теплоносителе, конструкционных материалах активной зоны и топливной композиции необходимы при проведении расчета нейтронных полей и полей механических напряжений в элементах ЯЭУ. Методам измерения теплофизических свойств ядерного топлива и конструкционных материалов посвящен данный лабораторный практикум.

1. Общие понятия о теплофизических свойствах

Под теплофизическими свойствами веществ понимают совокупность параметров, которые необходимы при описании процессов теплопереноса, а именно: теплопроводность λ ; теплоемкость C_p и C_V ; коэффициенты линейного и объемного термического расширения (α и β соответственно); плотность ρ ; кинематическую вязкость ν ; поверхностное натяжение σ и т.д. Измерительные методики опираются на определения термодинамических функций, таких как внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса $G = H - TS$, энергия Геймгольца $F = U - TS$.

Экспериментальные измерения позволяют получить значение величины, характеризующей исследуемое свойство, а также оценку погрешности измерения. Однако при изучении теплофизических свойств реальных веществ возникают трудности, вызванные тяжелыми условиями проведения эксперимента (высокие температуры и давления исследуемого вещества, химическая активность среды). В ряде случаев уровень экспериментальной техники не может обеспечить проведение исследований интересующего свойства.

В такой ситуации цель достигается привлечением к анализу свойства объекта исследования расчетно-теоретических методов, которые могут позволить получить достаточно точные данные об интересующем свойстве и предсказать направление его изменения в недоступных для опыта областях.

Значения как термодинамических характеристик, так и кинетических коэффициентов могут быть рассчитаны с помощью современных методов статистической физики. Наиболее типичный расчет включает использование уравнения состояния для термодинамических характеристик или кинетического уравнения для кинетических коэффициентов. Применение таких методов целесообразно для выявления качественных физических зависимостей и механизмов, однако точность определения значений теплофизических величин, как правило, значительно ниже экспериментальной.

Рассматривая возможности расчетно-теоретического подхода, следует иметь в виду, что на данный момент не существует универсального метода расчета теплофизических свойств произвольного вещества. Удовлетворительно удастся рассчитать теплофизические свойства многих простых веществ или бинарных соедине-

ний, однако для многокомпонентных систем (например, «простая» коррозионностойкая сталь 12Х18Н10Т) традиционные расчетные методы оказываются неприемлемы.

Таким образом, экспериментальное определение теплофизических свойств – при условии правильного проведения эксперимента – является основным источником получения объективной информации об исследуемом веществе.

1.1. Теплоемкость

Теплоемкость – физическая величина, равная количеству теплоты, которое вещество должно получить от окружающей среды при определенных условиях, чтобы его температура поднялась на один градус.

В зависимости от условий теплообмена различают теплоемкость при постоянном объеме (C_V) и теплоемкость при постоянном давлении (C_p). Теплоемкость веществ чаще всего выражается в виде удельной величины, отнесенной к единице массы – [Дж/(кг К)], к единице количества вещества – [Дж/(моль К)] или к единице объема – [Дж/(м³·К)].

Необходимость знания теплоемкости веществ определяется, в первую очередь, двумя важнейшими факторами:

во-первых, из научной значимости, являясь ценнейшим источником информации при исследованиях в термодинамике, в физике твердого тела при исследованиях структуры веществ, сил взаимодействия, фазовых переходов, критических явлений и т.д.;

во-вторых, из практической значимости, вытекающей из необходимости знаний этой физической величины наряду с другими во многих инженерных расчетах тепловых процессов и аппаратов современных технологий. При этом точность таких знаний во многом определяет рациональность выбранных конструкций, размеров, режимов работы и, в конечном счете, эффективность разработки в целом.

Для твердых тел экспериментально измеряется теплоемкость постоянного давления C_p , так как на практике легче определять изменение энтальпии.

Выражение для связи между C_p и C_V можно записать в следующем виде:

$$C_P = C_V + \beta^2 TV / K, \quad (1.1)$$

где $\beta \equiv (\partial V / \partial T)_P / V$ – коэффициент объемного термического расширения; $K \equiv -(\partial V / \partial P)_T / V$ – коэффициент всестороннего изотермического сжатия (сжимаемости).

При низких температурах, когда разность $C_P - C_V$ очень мала, для приблизительной оценки принимается, что $C_P \approx C_V (1 + 10^{-4} T)$. Поэтому для качественных оценок теплоемкости C_V , являющейся одним из важнейших термодинамических свойств твердого тела, можно использовать экспериментальные табличные значения C_P . Однако следует отметить, что при высоких температурах (например, в тугоплавких соединениях вблизи точки плавления) разница $C_P - C_V$ может оказаться весьма существенной, что приводит к необходимости учитывать температурную зависимость β и K в выражении (1.1). В таком случае связь C_P и C_V не линейна.

Величина теплоемкости определяется температурной зависимостью внутренней энергии твердого тела, в которую основной вклад вносят колебания решетки (фононы) и независимые электроны. Составляющая теплоемкости, обусловленная первым из этих вкладов, называется *решеточной, или фононной теплоемкостью*. При уменьшении температуры ниже гелиевой решеточная теплоемкость быстро убывает и становится меньше электронной, однако во всем остальном интервале температур именно она определяет теплоемкость идеального диэлектрического кристалла.

При $T > \theta_D$, где θ_D – температура Дебая, фононный вклад в теплоемкость одного моля вещества при постоянном объеме равен $3gR$, где g – число атомов в соединении (для UO_2 , например, $g = 3$).

При температурах, близких к температуре плавления, нагрев кристалла сопровождается образованием вакансий, на что затрачивается дополнительное тепло. Такой дефектный кристалл обладает повышенной внутренней энергией. Поэтому при очень высоких температурах необходимо учитывать *вакансионную составляющую* теплоемкости.

Переходя непосредственно к свойствам различных топливных материалов, можно отметить следующие закономерности. В области низких температур удельная теплоемкость урана быстро растет при нагреве до 200 К, а затем медленно увеличивается до темпера-

туры α - β перехода. При аллотропических превращениях теплоемкость испытывает разрыв и снижается (рис. 1.1).

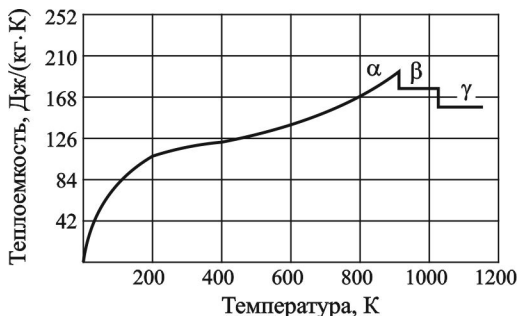


Рис. 1.1. Температурная зависимость теплоемкости урана

Теплоемкость плутония непрерывно возрастает с увеличением температуры, ее значения при различных температурах приведены в табл. 1.1

Таблица 1.1

Теплоемкость плутония в различных фазах

Фаза	Температура, °С	Удельная теплоемкость, Дж/(кг · К)	
		C_p	C_V
α	25	140,1	127,9
β	160	161,2	152,4
γ	225	210,2	-----
δ	400	227,7	-----
η	470	262,8	-----
ϵ	-----	-----	-----
Жидкое состояние	-----	-----	-----

Теплоемкость диоксида урана достаточно хорошо изучена. Зависимости теплоемкости диоксида урана, МОХ-топлива и диоксида плутония от температуры, представлены на рис. 1.2, а и б, где также представлены экспериментальные данные, полученные различными исследователями.

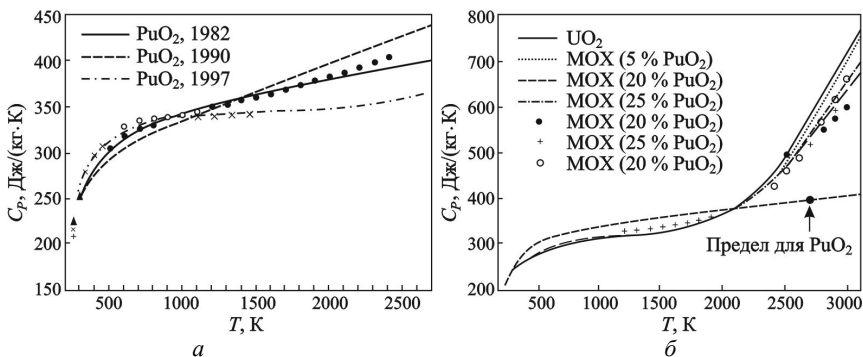


Рис. 1.2. Температурная зависимость теплоемкости UO_2 и MOX-топлива (а) и PuO_2 (б)

Для практических целей удобнее использовать аппроксимационные формулы для температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении от температуры. Аппроксимационные формулы, с одной стороны, должны быть согласованы с набором экспериментальных данных, а с другой – содержать легко интерпретируемые, физически обоснованные параметры вещества. Только такой тип модели может применяться как для инженерных расчетов в эксплуатационном интервале температур, так и для теоретических вычислений в различных асимптотических пределах.

Выражение, описывающее зависимость теплоемкости UO_2 от температуры, включает в себя три слагаемых, которые имеют физическое обоснование. Первое учитывает вклад фононов, второе – вклад теплового расширения, а третье – вклад невырожденного электронного газа. Это выражение может быть записано в следующем виде и справедливо в интервале температуры от 300 до 3120 К:

$$C_p(T) = C_1 \cdot \frac{\Theta^2 \cdot \exp(\Theta/T)}{T^2 \cdot (\exp(\Theta/T) - 1)^2} + 2 \cdot C_2 \cdot T + \frac{C_3 \cdot E_a}{T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (1.2)$$

где $C_1 = 302,27 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $C_2 = 8,463 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$; $C_3 = 8,741 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$; $\Theta = 548,68 \text{ К}$; $E_a = 18531,7 \text{ К}$.

Теплоемкость диоксида плутония описывается тем же выражением, но константы в этом случае будут следующими:

$$C_1 = 322,49 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad C_2 = 1,4679 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}; \quad C_3 = 0 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}; \quad \Theta = 587,41 \text{ K}; \quad E_a = 18531,7 \text{ K}.$$

Теплоемкость смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топлива) ($\text{U}_y\text{Pu}_{1-y}\text{O}_2$) может быть рассчитана исходя из закона аддитивности (Коппа-Ноеманна):

$$C_p(T, (\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_2) = (1-y) \cdot C_p(T, \text{UO}_2) + y \cdot C_p(T, \text{PuO}_2), \quad (1.3)$$

где $C_p(T, \text{UO}_2)$ – теплоемкость UO_2 при температуре T , а $C_p(T, \text{PuO}_2)$ – теплоемкость PuO_2 при этой же температуре.

Влияние отклонения от стехиометрии (x) на теплоемкость UO_{2+x} изучено не так широко. В графической форме экспериментальные температурные зависимости теплоемкости для интервала температуры $373 \div 1673 \text{ K}$ и значений $x = 0, 0,035$ и $0,084$ представлены на рис. 1.3.

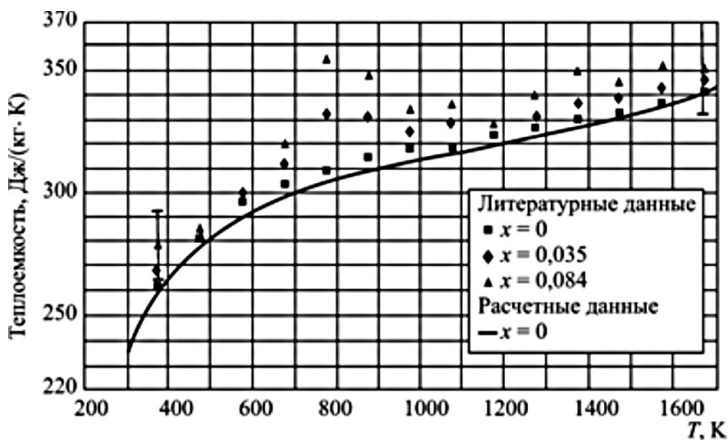


Рис. 1.3. Экспериментальные значения теплоемкости UO_{2+x}

Из представленного рисунка видно, что с ростом отклонения от стехиометрии значения теплоемкости UO_{2+x} слегка увеличиваются. Кроме того, на экспериментальных зависимостях теплоемкости $\text{UO}_{2,035}$ и $\text{UO}_{2,084}$ в интервале температуры $673 \div 873 \text{ K}$ наблюдаются пики, которые, по-видимому, связаны с растворением фазы U_4O_9 в UO_{2+x} .

Теплоемкость легированного диоксида урана так же, как и теплоемкость МОХ-топлива, можно рассчитать по закону аддитивности (1.3).

Данные по влиянию выгорания на теплоемкость диоксида урана в литературе крайне ограничены. Оценка влияния выгорания на теплоемкость диоксида урана получена на модельном ядерном топливе (МЯТ). Это топливо содержит твердые имитаторы продуктов деления (ИПД), концентрация которых соответствует заданному уровню выгорания, но не содержит газообразные и легколетучие ИПД. Было показано, что с увеличением концентрации вводимых ИПД (что эквивалентно увеличению выгорания) теплоемкость диоксида урана слегка повышается. Отмечается, что измеренные значения теплоемкости МЯТ хорошо совпадают с результатами, рассчитанными по закону аддитивности. На основании полученных данных было предложено выражение для расчета теплоемкости UO_2 с учетом влияния выгорания. Это выражение основано на уравнении (1.2), в котором для учета влияния выгорания эмпирический коэффициент C_2 заменен на C'_2 :

$$C'_2 = C_2(1 + 0,011 \cdot b), \quad (1.4)$$

где C_2 – эмпирический коэффициент, равный $2,43 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, а b – величина выгорания топлива в ат.%. Влияние выгорания для образцов МЯТ стехиометрического состава с имитацией выгорания 0, 3 и 8 ат.%, представлено на рис. 1.4.

Видно, что выгорание приводит к незначительному повышению теплоемкости диоксида урана.

Характер температурной зависимости теплоемкости УС при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v представлен на рис. 1.5.

Выражение для зависимости теплоемкости УС от температуры в интервале температур 298–2780 К установлено эмпирически и имеет следующий вид:

$$C_p = 50,924 + 2,5707 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,86711 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 5,71334 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 6,184 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]. \quad (1.5)$$

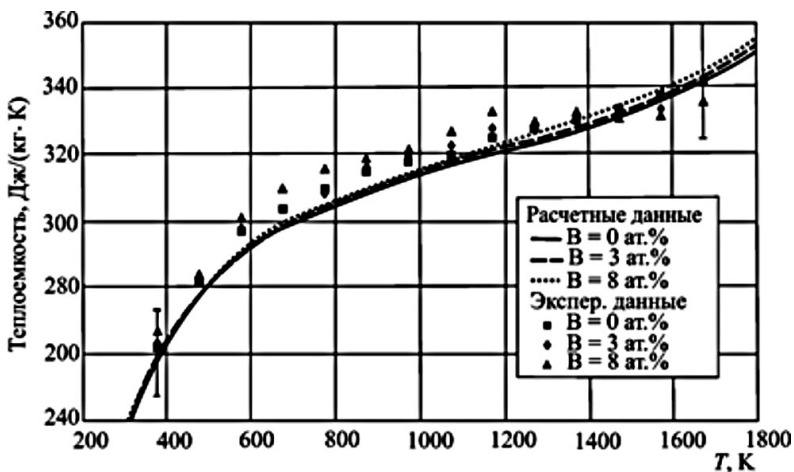


Рис. 1.4. Температурные зависимости теплоемкости UO_2 с имитацией выгорания 0, 3 и 8 ат. %

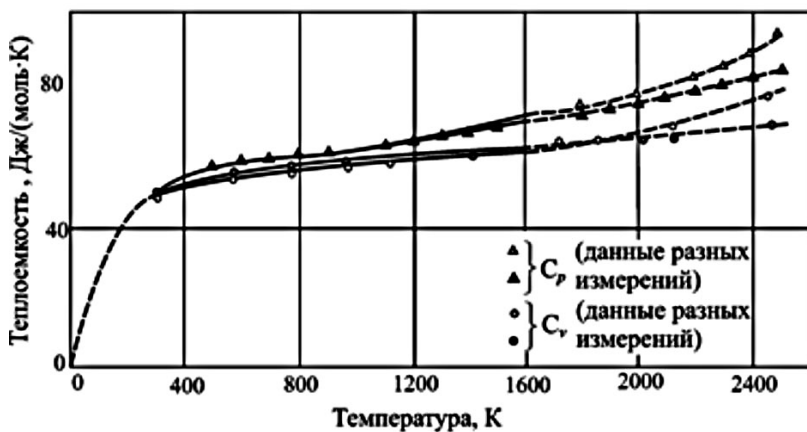


Рис. 1.5. Теплоемкость UC при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v в зависимости от температуры

На рис. 1.6 представлена температурная зависимость теплоемкости монокристалла урана при постоянном давлении от температуры.

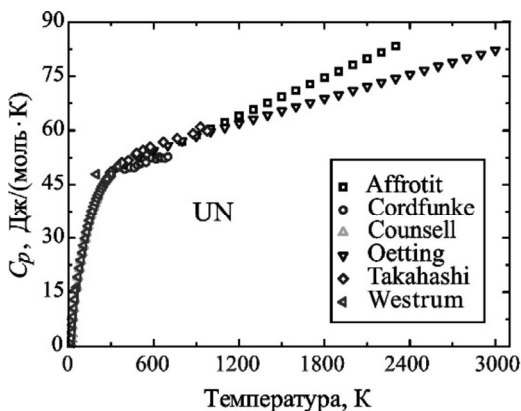


Рис. 1.6. Теплоемкость UN при постоянном давлении по данным разных исследователей

Для нитрида урана в литературе предложено два типа аппроксимационных формул: *полиномиальная* и *полуэмпирическая*. Полиномиальная аппроксимационная формула для теплоемкости нитрида урана имеет вид:

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D/T^2, \quad (1.6)$$

где температура T измеряется в Кельвинах, а коэффициенты A , B , C , D – подгоночные размерные параметры. Значения подгоночных параметров приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Значения параметров в формуле (1.6)

A , Дж/моль · К	$B \cdot 10^{-2}$ Дж/моль · К ²	$C \cdot 10^{-6}$ Дж/моль · К ³	$D \cdot 10^5$ Дж · К/моль	Автор
48,9	1,1127	0	-4,107	Oetting et al.
54,18	0,2282	4,374	-6,816	Tagawa

Диапазон применимости формулы (1.6) $298 \text{ К} < T < 1700 \text{ К}$. Следует отметить, что параметры данной аппроксимационной формулы физического смысла не имеют, поэтому получение значения теплоемкости вне области применимости модели путем ее экстраполяции на область более высоких или более низких температур некорректно.

Полуэмпирическая аппроксимационная формула имеет вид:

$$C_p(T) = a \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} + bT + \frac{c}{T^2} \exp\left(-\frac{d}{T}\right). \quad (1.7)$$

Здесь θ_E – температура Эйнштейна для UN; a, b, c, d – размерные эмпирические подгоночные параметры модели, которые подбираются к экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Диапазон применимости модели (1.7) $298 \text{ K} < T \ll \ll 2800 \text{ K}$. Поскольку нитрид урана по типу химической связи является ионным кристаллом, то основной вклад в теплоемкость при постоянном объеме в интервале температур $298 \text{ K} < T < 2800 \text{ K}$ дают оптические ветви спектра нормальных колебаний решетки UN. Первое слагаемое в формуле (1.7) соответствует температурной зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры в рамках модели Эйнштейна, а два последних слагаемых учитывают ангармонические поправки к теплоемкости. В формуле (1.7) температура Эйнштейна (так же, как и величины $a-d$) являются подгоночными параметрами. Подобранные значения коэффициентов $a-d$ равны, соответственно: $\theta_E = 367,5 \text{ K}$, $a = 51,14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, $b = 9,491 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}^2$, $c = 2,642 \times 10^{11} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}^3$, $d = 18081 \text{ K}$. В то же время значение температуры Эйнштейна, установленное с помощью метода рассеяния нейтронов, составляет $\theta_E = 534 \pm 72 \text{ K}$. Подобное расхождение связано с нефизической формой ангармонических поправок к теплоемкости.

Несмотря на указанные недостатки, формулы (1.6) и (1.7) в своем диапазоне применимости хорошо описывают экспериментальную зависимость теплоемкости нитрида урана от температуры.

На рис. 1.7 изображена теплоемкость при постоянном давлении как функция температуры для PuN, UN и смешанного нитрида $U_{0,8}Pu_{0,2}N$.

Видно, что теплоемкость нитрида плутония немного меньше теплоемкости нитрида урана в интервале температур $300 \text{ K} < T < < 1050 \text{ K}$, а теплоемкость соединения $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ меньше теплоемкости моонитрида урана в меру содержания PuN в соответствии с законом аддитивности.

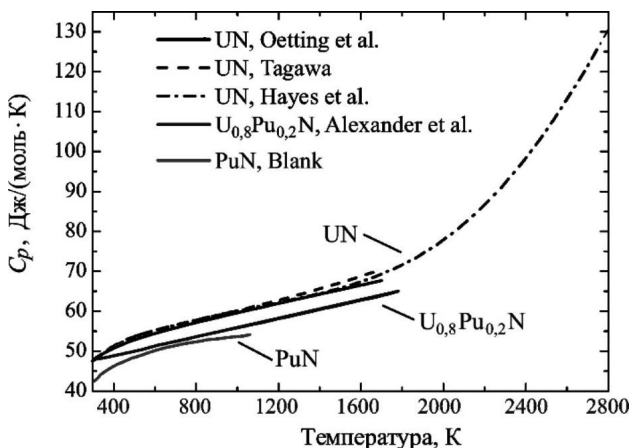


Рис. 1.7. Зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры для UN, PuN и $U_{0,8}Pu_{0,2}N$

1.2. Теплопроводность

Теплообмен, или *теплоперенос* – самопроизвольный необратимый процесс передачи тепловой энергии от одних частей системы к другим, приводящий к установлению термодинамического равновесия в данной системе. Различают три элементарных способа переноса тепла:

1. Теплопроводность – теплоперенос посредством взаимодействия микрочастиц соприкасающихся тел (или частей одного тела), имеющих разную температуру;

2. Конвекция – теплоперенос вследствие возникновения потоков вещества различной температуры и их перемещения под действием внешней силы;

3. Тепловое излучение (лучистый теплообмен) – теплоперенос за счет интерференции электромагнитных волн, излучаемых телами с разной температурой, и последующего взаимодействия интерферировавших волн с веществом.

В большинстве реальных случаев элементарные способы обычно сопутствуют друг другу; если при этом вклад хотя бы двух из них существенен, то говорят о сложном теплообмене.

В тепловыделяющих элементах ядерных реакторов температура поверхности топлива оказывается слишком мала¹, чтобы обеспечить эффективный отвод тепла излучением, а возникающая в зазоре топливо – оболочка конвекция газа несущественна. Наибольшая часть тепла при рабочих условиях переносится за счет теплопроводности², поэтому основное внимание в данном разделе посвящено именно этому явлению.

Основной закон теплопроводности – закон Фурье – постулирует пропорциональность вектора плотности теплового потока градиенту температуры:

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad} T, \quad (1.8)$$

где λ [Вт/(м·К)] – коэффициент теплопроводности (или просто – величина теплопроводности), равный значению теплового потока через единичную площадку при единичном температурном градиенте. Коэффициент теплопроводности является физическим свойством вещества и зависит от его природы, а также от температуры и в меньшей степени от давления.

Из закона Фурье (1.8), определения теплоемкости и закона сохранения энергии следует общий вид уравнения теплопроводности с внешним источником:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) + Q, \quad (1.9)$$

где t ($t > 0$) – время; Q – мощность источников тепла; ρ – плотность вещества; C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Решение уравнения теплопроводности (1.9) лежит в основе всех экспериментальных методов определения коэффициента теплопроводности. В случае, если температура T не изменяется во времени, уравнение теплопроводности называют *стационарным*, а в против-

¹ Мощность теплового излучения растет пропорционально четвертой степени температуры и становится существенной при температуре материалов выше 1000 °С.

² В реакторах на быстрых нейтронах температура внутренних слоев топливной таблетки может подниматься гораздо выше 1000 °С, что, при условии пористого материала, может обеспечить дополнительное влияние теплового излучения в порах.

ном случае – *нестационарным*. Для практического решения уравнения теплопроводности должны быть заданы начальные и граничные условия. Совокупность уравнения (1.9) и краевых (граничных и начальных) условий называют *краевой задачей теплопроводности*. В зависимости от постановки задачи краевые условия могут включать дополнительные члены.

В случае, если коэффициенты ρ , C_p и λ не изменяются в пространстве, при решении уравнения (1.9) используют коэффициент температуропроводности a , характеризующий скорость перемещения температурного фронта в веществе и связанный с величиной теплопроводности λ следующим образом:

$$a = \lambda / (\rho \cdot C_p). \quad (1.10)$$

Для проведения точных измерений коэффициента теплопроводности необходима корректная постановка задачи, отвечающая заданным экспериментальным условиям. При разработке методов определения теплопроводности λ практический интерес представляют задачи теоретической теплотехники, явным образом связывающие λ с тепловым воздействием, температурным полем и геометрией образца. Иными словами, теоретическую основу большинства современных точных методов определения теплопроводности составляют аналитические закономерности одномерных плоских или цилиндрических тепловых и температурных стационарных полей в образцах, которые могут быть отнесены соответственно либо к пластине или цилиндру, либо к плоскому или цилиндрическому полупространству.

Полученные в эксперименте значения теплопроводности затем анализируют для выявления определенных зависимостей с точки зрения существующих теорий или подтверждения новых гипотез. На основании полученных данных формируют рекомендации по использованию веществ при заданных тепловых нагрузках. Рассмотрим более подробно механизмы теплопроводности в твердых телах.

В металлах теплоперенос осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фононами). Соответственно, различают электронную ($\lambda_{эл}$) и решеточную ($\lambda_{реш}$) составляющие теплопроводности. Превали-

рующим механизмом теплопроводности металлов и сплавов является перенос тепла электронами проводимости. Решеточная теплопроводность чистых металлов обычно мала по сравнению с электронной, но в сплавах она может быть сравнимой с ней.

Перенос тепла в неметаллических твердых телах (ионных и ковалентных кристаллах) осуществляется фононами. Величина теплопроводности неметаллов на 1–2 порядка ниже теплопроводности металлов. В полупроводниках теплопроводность повышается за счет возникновения электронных возбуждений – экситонов и поляронов. При низких температурах в неметаллах существенный вклад может носить спин-фононное взаимодействие (магноны).

Для расчета теплопроводности веществ (твердых тел, жидкостей, газов, плазмы) могут быть использованы методы неравновесной статистической физики. Из них наиболее широкое применение получила теория линейного отклика (метод Грина-Кубо). Тем не менее, при создании модели вещества всегда необходимо помнить о вносимых этой моделью ограничениях, поэтому только измерения являются надежным способом определения значения теплопроводности.

Рассмотрим температурные зависимости теплопроводности основных видов ядерного топлива и отметим влияние на них различных факторов.

Коэффициент теплопроводности урана невелик, и при комнатной температуре он равен ~ 27 Вт/(м·К), что несколько ниже, чем у свинца, но несколько выше, чем у циркония. С ростом температуры коэффициент теплопроводности урана повышается (рис. 1.8) и при 600 °С составляет ~ 41 Вт/(м·К). На температурной зависимости теплопроводности можно отметить два перегиба. Один из них, при 213 °С, обусловлен, по-видимому, переходом от решеточной теплопроводности к электронной, а другой – при 227 °С – сильным ослаблением ковалентных связей урана и переходом дополнительных электронов в зону проводимости.

Имеются данные, что в направлении деформации теплопроводность урана выше, чем в перпендикулярном направлении, т.е. она имеет анизотропный характер. Вместе с тем при температуре фазового перехода α - β (667 °С) скачкообразное изменение теплопроводности отсутствует.

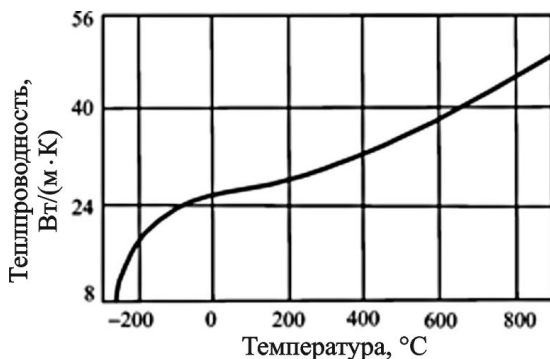


Рис. 1.8. Зависимость теплопроводности урана от температуры

Установлено, что величина коэффициента теплопроводности урана мало зависит от содержания таких примесей, как железо, алюминий и углерод.

Теплопроводность плутония является весьма низкой для металлов, и она почти линейно увеличивается с температурой (рис. 1.9).

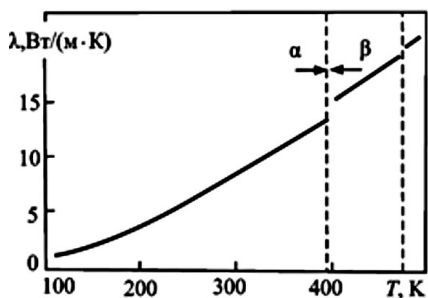


Рис. 1.9. Температурная зависимость теплопроводности плутония

С начала 60-х гг. прошлого века накопилась достаточно обширная база данных по измерениям теплопроводности диоксида урана. Наиболее достоверные данные по теплопроводности стехиометрического UO_2 приведены на рис. 1.10.

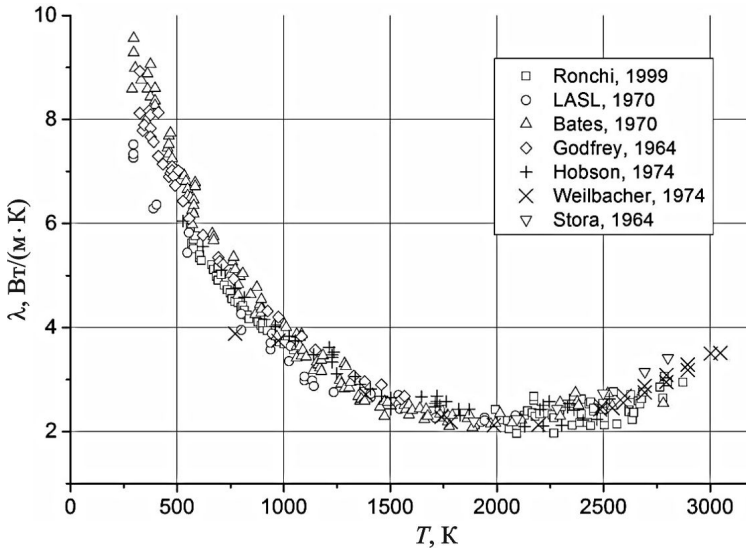


Рис. 1.10. Теплопроводность стехиометрического диоксида урана по данным различных исследователей

Теплопроводность UO_2 теоретической плотности снижается с повышением температуры, достигая минимума при $\sim 1800\text{--}2000$ К, а затем повышается вплоть до температуры плавления. Подобным образом ведет себя и теплопроводность МОХ-топлива.

Теплопроводность UO_2 в интервале $300\text{--}2100$ К определяется, в основном, решеточным вкладом. При температурах выше $\theta_D = 547$ К решеточный вклад обратно пропорционален температуре: $\sim 1/T$.

При температурах выше 2000 К возникают дополнительные вклады в теплопроводность, обусловленные изменением ионной и электронной проводимости вещества. Полупроводниковые свойства становятся более выражены, так как возрастает вероятность перехода электронов через запрещенную зону, ширина которой имеет одно из самых низких значений для оксидов. Кроме того, благодаря высокотемпературному переходу Бредига, происходящему, по некоторым оценкам, при $T = 2675 \pm 25$ К, на несколько порядков ускоряется диффузионная подвижность ионов кислорода. Диффундирующие ионы создают микроскопические потоки тепла,

заряда и импульса. Как следствие, теплопроводность диоксида урана повышается без участия электронных возбуждений.

Недавно проведенные исследования показали, что теплопроводность монокристалла стехиометрического диоксида урана анизотропна: при 300 К в направлениях [110] и [100] коэффициент теплопроводности UO_2 составляет соответственно 8,4 и 7,6 Вт/(м · К). Предполагается, что такая разница связана с частичным нарушением кубической симметрии монокристалла диоксида урана.

Некоторые соотношения, описывающие температурную зависимость теплопроводности диоксида урана, содержат три члена, но в большинстве из них используются два члена: первый, который уменьшается с температурой, и второй, который возрастает с температурой. Эти два слагаемых условно соответствуют двум составляющим переноса тепла: фононной (снижающейся с температурой) и электронной (повышающейся с температурой). При этом в некоторых соотношениях последнее слагаемое может включать в себя другие составляющие (радиационную и амбиполярную).

Наиболее известными соотношениями, описывающими зависимость коэффициента теплопроводности образцов диоксида урана теоретической плотности от температуры, являются следующие:

1. Формула Хардинга и Мартина (Harding and Martin), которая широко используется в компьютерных программах для расчета температуры топлива, а также как основа для других соотношений:

$$\lambda(T) = \frac{1}{0,0375 + 2,165 \cdot 10^{-4} T} + \frac{4,715 \cdot 10^9}{T^2} \exp\left(-\frac{16361}{T}\right). \quad (1.11)$$

Это выражение справедливо для значений T от 298 до 3120 К. Авторы оценивают погрешность этого соотношения в 7 % при $T < 1800$ К и 15 % при $T = 3120$ К.

2. Выражение, представленное в MATPRO, которое получено с помощью аппроксимации большого количества экспериментальных данных:

$$\lambda(T) = \frac{1}{0,04378 + 2,294 \cdot 10^{-4} T} + 1,429 \cdot 10^{-2} \exp(-1,867 \cdot 10^{-3} T). \quad (1.12)$$

3. Формула Рончи (Ronchi), в которой предложено новое выражение для амбиполярной составляющей:

$$\lambda(T) = 1,158 \cdot \left(\frac{100}{6,548 + 23,533 \cdot t} + \frac{6400}{t^{5/2}} \exp\left(-\frac{16,35}{t}\right) \right), \quad (1.13)$$

где $t = T/1000$, T температура в К, а множитель 1,158 необходим для пересчета значений коэффициента теплопроводности образцов UO_2 с 95 на 100 % от теоретической плотности (ТП). Это выражение справедливо для температур от 298 до 3120 К.

4. Формула Финка (Fink), в которой для фоновой составляющей теплопроводности используется модифицированное выражение, полученное с помощью применения метода наименьших квадратов к данным различных исследователей, а для амбиполярной составляющей используется выражение, полученное Рончи:

$$\lambda(T) = 1,158 \cdot \left(\frac{100}{7,5408 + 17,692 \cdot t + 3,6142 \cdot t^2} + \frac{6400}{t^{5/2}} \exp\left(-\frac{16,35}{t}\right) \right). \quad (1.14)$$

Погрешность этого соотношения составляет 10 % при температуре от 298 до 2000 К и 20 % от 2000 до 3120 К.

В графической форме эти зависимости приведены на рис. 1.11.

Следует понимать, что соотношения (1.11)–(1.14) являются всего лишь корреляционными зависимостями ограниченного набора экспериментальных данных. Репрезентативность выборки экспериментальных данных, особенно при высокой температуре, для каждой зависимости является достаточно спорной. Возможно, что некоторые из приведенных зависимостей содержат систематические ошибки вследствие несовершенства методик измерений.

Видно, что при низких температурах (ниже 1900 К) значения теплопроводности UO_2 , полученные по всем выражениям, хорошо согласуются в пределах ± 10 % погрешности, в то время как при высоких температурах согласие отсутствует. Расхождения теплопроводности, рассчитанной по этим выражениям при низких (менее 1000 К) и высоких (более 1900 К) температурах, скорее всего, связаны с видом аппроксимирующего выражения и количеством экспериментальных данных, которые использовались для получения необходимых в этих выражениях констант.

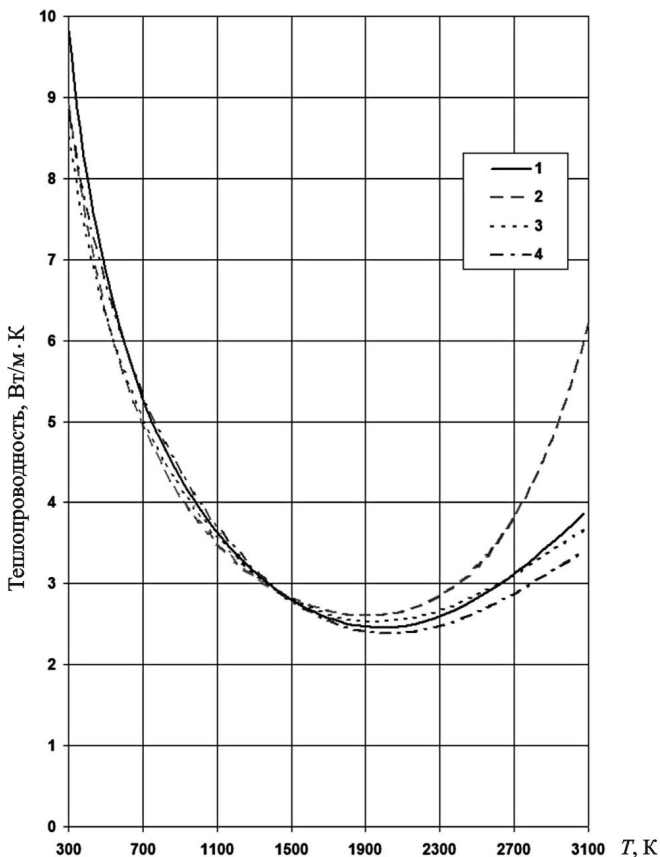


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента теплопроводности диоксида урана теоретической плотности от температуры:

- 1 – расчет по выражению (1.11); 2 – расчет по выражению (1.12);
 3 – расчет по выражению (1.13); 4 – расчет по выражению (1.14)

Теплопроводность МОХ-топлива практически не зависит от содержания диоксида плутония при его малых концентрациях (до 5–10 мас.%), но она ниже, чем теплопроводность диоксида урана, а при более высоком содержании (более 10 мас.%) она снижается с повышением содержания PuO_2 в топливе. Температурная зависимость теплопроводности МОХ-топлива в зависимости от содержания плутония и отклонения от стехиометрии представлена на рис. 1.12.

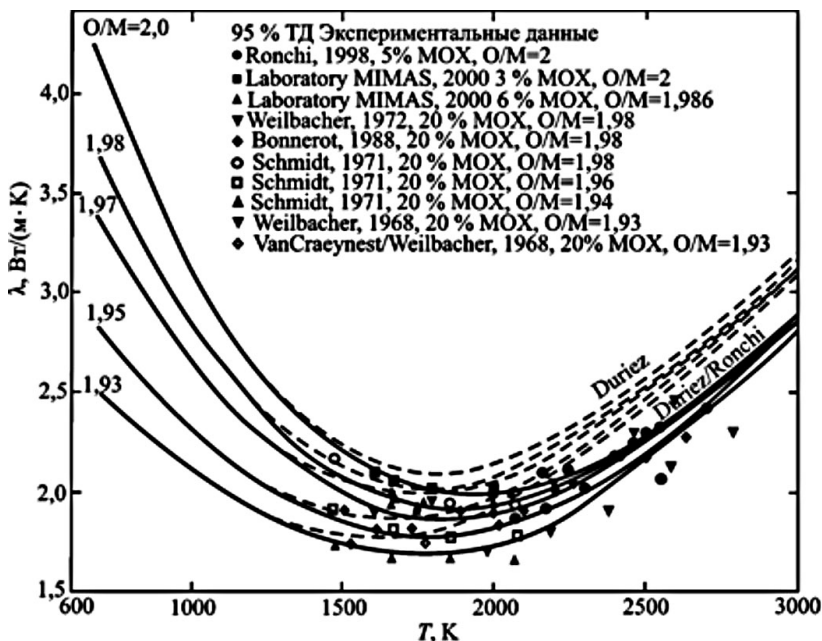


Рис. 1.12. Зависимость теплопроводности 95 % плотного MOX-топлива от температуры и отклонения от стехиометрии

Влияние пористости на теплопроводность можно записать в следующем виде:

$$\lambda = \lambda_m k_p, \quad (1.15)$$

здесь λ_m , λ – теплопроводность UO_2 теоретической плотности (ТП) и пористого образца, соответственно, а k_p – коэффициент, зависящий от относительного объема, размера и распределения пор.

Для маленьких сферических пор, распределенных равномерно, модифицированное уравнение Лоеба, учитывающее зависимость от температуры, может быть представлено в следующем виде:

$$k_p = 1 - (2,58 - 0,58 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot p, \quad (1.16)$$

где $p = 1 - \rho/\rho_m$ – доля пористости, ρ – плотность пористого образца; а $\rho_m = 10963 \pm 70$ kg/m^3 – теоретическая плотность диоксида урана при $T = 273$ К. Данная зависимость неприменима для образцов с

большими порами; таким образом, она не может быть применена для облученного топлива, хотя она часто применяется для необлученного топлива.

Формула Максвелла-Эукена включает фактор формы пор и может быть использована для высокопористого топлива (пористость более 20 %):

$$k_p = \frac{1-p}{1+(\sigma-1)\cdot p}, \quad (1.17)$$

где σ – фактор формы пор, равный 1,5 для крупных пор. Значение σ выше для крупных пор и ниже для трубчатых пор.

Также используют следующее соотношение для пористого материала:

$$k_p = (1-p)^{(1-\cos^2\alpha)/(1-F)+\cos^2\alpha/2F}, \quad (1.18)$$

где F – фактор формы пор, а $\cos^2\alpha$ – ориентационный фактор. При этом показатель степени в этом выражении может принимать значения от $\frac{1}{2}$ до 3 в зависимости от формы и размеров пор.

На основании экспериментальных данных получено следующее выражение для k_p :

$$k_p = (1-p)^{2,5}. \quad (1.19)$$

Температурные зависимости теплопроводности диоксида урана с различной пористостью представлены на рис. 1.13.

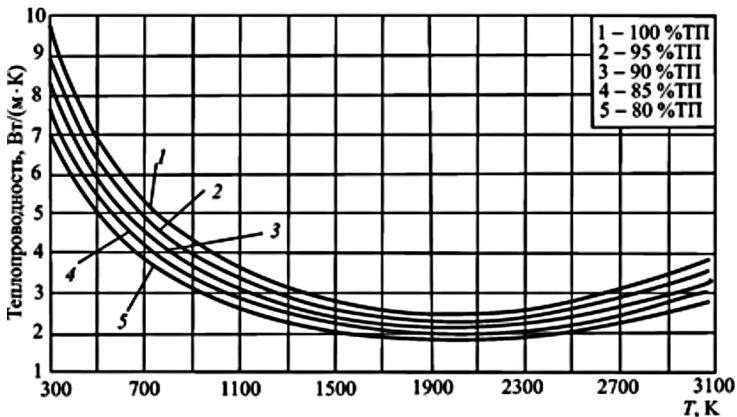


Рис. 1.13. Зависимость теплопроводности диоксида урана от плотности

Влияние пористости на теплопроводность UO_2 сильно зависит от относительного объема, размера и распределения пор. Результаты, рассчитанные по приведенным выше зависимостям, могут различаться более чем на 25 % для одинаковых значений пористости. Поэтому для корректного учета влияния пористости необходимо знать размеры и распределение пор в образце. Однако необходимо также учитывать, что при облучении топлива в реакторе эти параметры могут сильно изменяться.

Влияние нестехиометрии на теплопроводность застехиометрического диоксида урана показано на рис. 1.14.

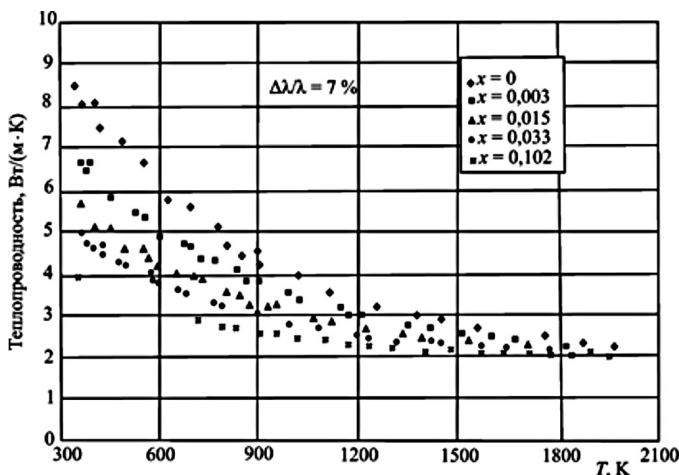


Рис. 1.14. Зависимость теплопроводности UO_{2+x} ($0 \leq x \leq 0,102$) от температуры

Видно, что теплопроводность диоксида урана имеет сильную зависимость от величины отношения кислород-металл O/U при низких температурах. С ростом температуры эта зависимость становится слабее.

Известно, что выше комнатной температуры теплопроводность керамических материалов обусловлена в основном фоновой составляющей. При этом в модели Клеменса предполагается, что термосопротивление материала ($R = 1/\lambda$) определяется совместным фон-фонным рассеянием и рассеянием фононов дефектами кристаллической решетки материала (вакансии, дислокации, кла-

стеры, границы кристаллитов, примесные атомы и т.п.). В кристаллической решетке UO_{2+x} избыточные ионы кислорода располагаются в междоузлиях анионной подрешетки. Для выполнения принципа электронейтральности необходимо образование пятивалентных ионов урана U^{5+} в катионной подрешетке, и эти катионы можно рассматривать как точечные дефекты. Параметр решетки UO_{2+x} уменьшается с увеличением x , что связано с образованием ионов U^{5+} , радиус которых ($r = 88,0$ пм) меньше радиуса ионов U^{4+} ($r = 100,1$ пм). С другой стороны, внедренные атомы кислорода могут увеличивать параметр кристаллической решетки UO_2 . Так как концентрация ионов U^{5+} в UO_{2+x} равна $2x$, и эти ионы выступают в качестве центров рассеяния фононов, то их влияние на теплопроводность застехиометрического диоксида урана может быть намного выше, чем влияние внедренных атомов кислорода.

Легирование диоксида урана элементами, образующими с ним твердые растворы, приводит к снижению его теплопроводности. Влияние легирования в этом случае аналогично влиянию нестехиометрии. Более низкая теплопроводность легированных образцов по сравнению с UO_2 связана с тем, что в UO_2 доминирует фонов-фононное рассеяние, в то время как в легированных образцах к этому добавляется рассеяние фононов на примесях и точечных дефектах.

Влияние точечных дефектов на теплопроводность связано с сечением рассеяния фононов точечными дефектами Γ_i . Этот параметр может быть описан следующим выражением:

$$\Gamma_i = y_i \left[\frac{(A_i - A)^2}{A^2} + \eta \frac{(r_i - r)^2}{r} \right], \quad (1.20)$$

где y_i – атомная доля точечных дефектов, A_i – атомная масса точечного дефекта i -го типа, A – средняя атомная масса замещенных атомов в решетке, r_i – атомные радиусы точечных дефектов i -го типа в узлах решетки, r – средний атомный радиус замещенного иона в узле решетки, η – феноменологический параметр, выражающий величину возникающих в решетке напряжений. Таким образом, при растворении легирующих элементов в решетке UO_2 возникают напряжения за счет различия ионных радиусов урана и ле-

гирующих элементов; также, за счет разницы атомных масс, усиливается роль ангармонизма в рассеянии фононов. Эти факторы приводят к повышению теплового сопротивления решетки. Кроме того, при введении в UO_2 полупрозрачных оксидов типа Me_2O_3 в кристаллической решетке образуются ионы U^{5+} , что еще больше увеличивает концентрацию центров рассеяния фононов. Так как величина параметра η может составлять ~ 30 , то вклад фактора напряжения в снижение теплопроводности на порядок превышает эффективность массового фактора (различия атомных масс урана и легирующего элемента).

Увеличение концентрации оксидов свыше значения предельной растворимости приводит к образованию по границам зерен вторых фаз с более низкой теплопроводностью, чем у UO_2 , что способствует дальнейшему снижению теплопроводности.

В графическом виде влияние концентрации легирующих элементов, образующих твердые растворы с диоксидом урана, на теплопроводность при разных температурах показано на рис. 1.15.

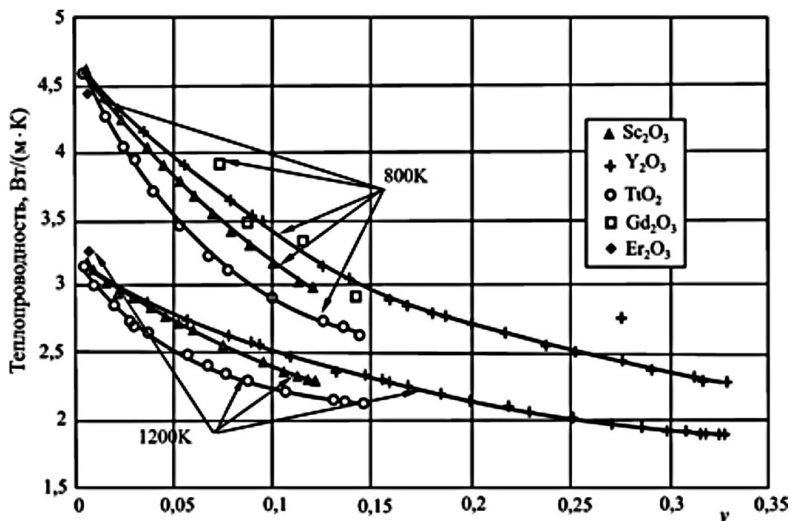


Рис. 1.15. Концентрационные зависимости теплопроводности $U_{1-y}Me_yO_2$ (y – содержание легирующего элемента)

Выгорание также снижает теплопроводность оксидного ядерного топлива за счет накопления растворимых продуктов деления и

образования большого количества радиационных дефектов при воздействии на материал осколков деления при низких температурах облучения. При этом последний эффект (радиационное воздействие) является обратимым, и теплопроводность восстанавливается после отжига при температуре выше, чем температура облучения.

Для стехиометрического УС стопроцентной плотности была предложена следующая температурная зависимость теплопроводности в интервале 500–2000 К:

$$\lambda = 20 + 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 500), \quad (1.21)$$

где T – температура в $^{\circ}\text{C}$.

В графическом виде зависимость теплопроводности λ для УС от низких температур до 2500 К изображена на рис. 1.16. Видно, что теплопроводность УС снижается с ростом температуры, достигает минимума около 1500 К (~ 20 Вт/м·К), а затем увеличивается до значения, равного приблизительно 26 Вт/м·К при 2500 К.

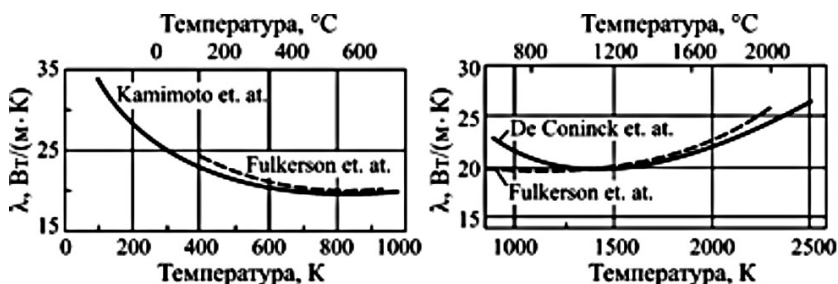


Рис. 1.16. Теплопроводность λ монокарбида урана УС в зависимости от температуры по данным различных авторов

Для достехиометрического УС теплопроводность имеет более низкие значения, и для карбида с 4,0 % С в том же температурном интервале она описывается выражением

$$\lambda = 17 + 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 500), \quad (1.22)$$

где T – температура в $^{\circ}\text{C}$.

Для карбидов урана с содержанием углерода от 4,0 до 4,8 теплопроводность может быть определена экстраполяцией.

Теплопроводность нестехиометрического $UC_{1\pm x}$ с плотностью 100 % ТП при 70 °С как функция содержания углерода приведена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Влияние содержания углерода в UC на его теплопроводность при 70 °С

Мас. % C	4,6	4,7	4,8	4,85	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
λ , Вт/(м · К)	20,2	20,9	22,3	25,7	26,3	26,9	26,7	26,2	25,6	25,3	25,0

Коэффициент теплопроводности UC_2 со стопроцентной плотностью при температурах 300–2000 °С имеет следующую температурную зависимость:

$$\lambda = 3,24 + 6,92 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (1.23)$$

где T – температура в °С.

Карбид U_2C_3 со стопроцентной плотностью и содержанием 15 об.% UC_2 имеет между 27 и 1750°С коэффициент теплопроводности, описываемый уравнением

$$\lambda = 6,58 + 5,63 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (1.24)$$

где T – температура в °С.

Влияние пористости на теплопроводность может быть учтено с помощью соотношения (1.17), в котором $\sigma = 3$.

Наличие в монокарбиде урана кислорода и азота снижает теплопроводность. Влияние кислорода на величину коэффициента теплопроводности при различных температурах показано на рис. 1.17. Видно, что наиболее сильное влияние на снижение теплопроводности оказывают сравнительно небольшие добавки кислорода (до 5 %), особенно при низкой температуре; дальнейшее увеличение концентрации кислорода мало сказывается на уменьшении теплопроводности.



Рис. 1.17. Влияние кислорода на теплопроводность UC при 200, 800 и 1400 °С

Монокарбид плутония PuC имеет по сравнению с UC более низкую теплопроводность. Его введение в UC снижает теплопроводность последнего, особенно при температуре ниже 1000 °С. Для смешанного карбида $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ со стопроцентной плотностью коэффициент теплопроводности в интервале температур 500–1900 °С описывается выражением

$$\lambda = 16 + 3,4 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 500), \quad (1.25)$$

где T – температура в °С.

В графическом виде обобщенные температурные зависимости коэффициентов теплопроводности простых и смешанных карбидов урана и плутония имеют вид, показанный на рис. 1.18, где также представлены полиномы для расчета, полученные в другом исследовании.

Теплопроводность нитридного ядерного топлива исследована не так широко. На рис. 1.17 приведена теплопроводность UN как функция температуры, полученная в восьми экспериментальных работах и нормированная на 100 % плотности нитрида урана с помощью соотношения (1.15) с поправочным фактором $k(p) = \exp(-2,14p)$.

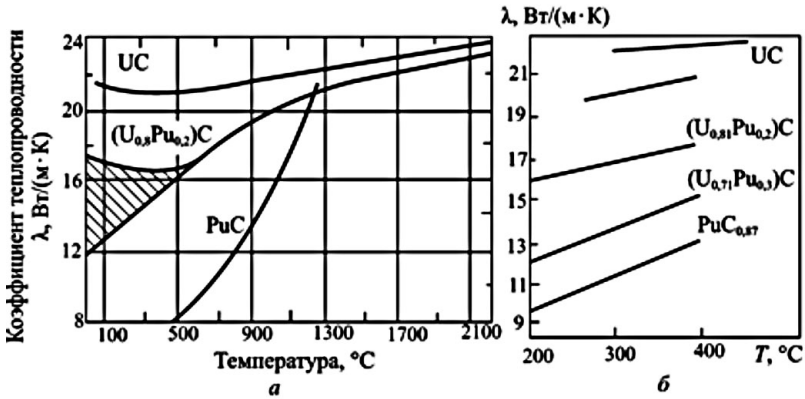


Рис. 1.18. Теплопроводность UC, PuC и (U,Pu)C в зависимости от температуры (а) и содержания плутония в (U, Pu)C (б).

Здесь UC: $\lambda = 21,7 - 3,01 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,61 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ($50 < T < 700$ °C);
 $\lambda = 20,2 + 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot T$ ($700 < T \leq 2300$ °C).

(U_{0,8}Pu_{0,2})C: $\lambda = 17,5 - 5,65 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8,14 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ($50 < T < 500$ °C);
 $\lambda = 12,76 + 8,71 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ($500 < T \leq 2300$ °C).

PuC: $\lambda = 7,45 - 4,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ ($100 < T \leq 1300$ °C)

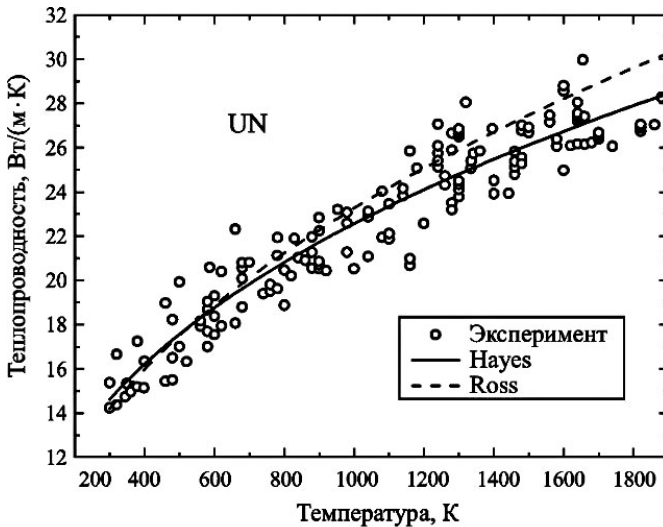


Рис. 1.19. Теплопроводность нитрида урана как функция температуры для UN теоретической плотности

В обзоре Hayes et al. для температурной зависимости теплопроводности нитрида урана 100 % плотности предложен степенной закон:

$$\lambda_{100}(298 < T < 1923K) = 1,864 \cdot T^{0,361}. \quad (1.26)$$

В работе Ross et al. также применен степенной закон для описания экспериментальной температурной зависимости коэффициента теплопроводности нитрида урана, нормированного на 100 % плотность:

$$\lambda_{100}(10 < T < 1923K) = 1,37 \cdot T^{0,41}. \quad (1.27)$$

Аппроксимационные зависимости близки, и в пределах разброса экспериментальных точек обе формулы дают хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Температурная зависимость теплопроводности образцов смешанного (U,Pu)N с различным содержанием PuN изображена на рис. 1.20.

Коэффициенты теплопроводности нормированы на 100 % плотность таблеток по формуле (1.17) с коэффициентом σ , равным 3 и 4 в соответствии с методом их изготовления. Из рис. 1.20 видно, что при увеличении концентрации Pu в смешанном нитридном топливе температурная зависимость теплопроводности снижается по абсолютной величине, и функциональный вид ее существенно меняется.

Влияние примесей кислорода на теплопроводность уранового и уран-плутониевого смешанного нитридного топлива можно проследить на рис. 1.21.

Микроструктурный анализ показал, что кислород в составе UN и $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ присутствует в виде выделений фаз диоксида урана.

Из рис. 1.21 следует, что остаточное содержание кислорода ~2,0 % в нитридном топливе приводит к снижению теплопроводности на 9–10 % при температуре 1000 К и на 12–13 % при температуре 1500 К. При более низких температурах влияние добавок кислорода на теплопроводность нитридного топлива менее существенно.

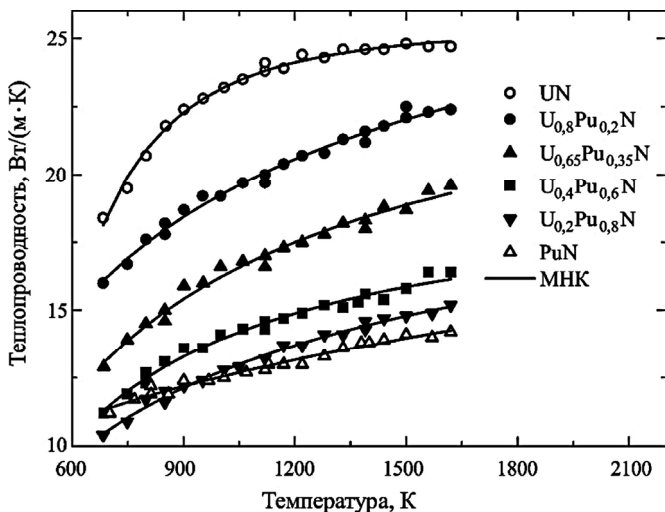


Рис. 1.20. Зависимость теплопроводности таблеток (U, Pu)N от температуры при различной концентрации PuN. Коэффициент теплопроводности нормирован на 100 % плотность соединений (U,Pu)N

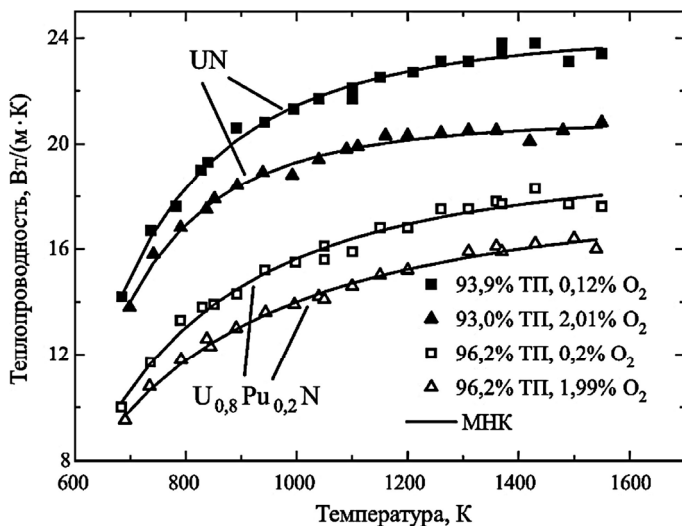


Рис. 1.21. Теплопроводность образцов смешанного уран-плутониевого нитридного топлива как функция температуры при различной концентрации кислорода в таблетке. Теплопроводность нормирована на 100 % плотность

1.3. Термическое расширение

При повышении температуры возрастает интенсивность тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. В результате увеличиваются межатомные расстояния и линейные размеры кристалла. Способность твердого тела изменять свои линейные размеры при нагреве (охлаждении) характеризуется *коэффициентами линейного и объемного расширений* (α и β соответственно):

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p; \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{D} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.28)$$

где $D = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ – модуль всестороннего сжатия.

Для удобства инженерных расчетов тепловое расширение тел также характеризуют интегральным (средним) термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) на температурном интервале ($T_1 - T_0$):

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L_1 - L_0}{T_1 - T_0}. \quad (1.29)$$

В случае анизотропной среды температурные коэффициенты линейного расширения кристаллов всех кристаллографических классов, кроме кубического, зависят от направления относительно кристаллографических осей. В этом случае ТКЛР является тензорной величиной α_{ij} . В изотропных твердых телах коэффициенты линейного расширения одинаковы по всем направлениям и $\beta = 3\alpha$.

В соответствии с формулами (1.28) и (1.29) единицей измерения для линейного и для объемного расширения является K^{-1} .

Тепловое расширение обусловлено особым – *ангармоническим* – характером атомных колебаний.

Рассмотрим малые колебания $u(R)$ некоторого атома вблизи собственного узла решетки Бравэ R . Соседний атом в таком случае будет совершать колебания $u(R')$ вблизи узла R' . Полную потенциальную энергию взаимодействия атомов в твердом теле U можно представить в виде суммы всех парных взаимодействий $\phi(r)$:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\text{(все пары)}} \phi(R + u(R) - R' - u(R')). \quad (1.30)$$

Так как величина $u(R) - u(R')$ мала, можно разложить (1.30) в ряд Тейлора вблизи $R - R'$. С точностью до членов второго порядка ка малости это разложение примет вид:

$$U = \frac{N}{2} \sum_R \phi(R) + \frac{1}{2} \sum_{RR'} (u(R) - u(R')) \cdot \nabla \phi(R - R') + \frac{1}{4} \sum_{RR'} [(u(R) - u(R')) \cdot \nabla]^2 \phi(R - R') + \dots \quad (1.31)$$

Здесь $\nabla \phi(R - R')$ – сила взаимодействия атомов в узлах R и R' (положениях равновесия), взятая с обратным знаком. Так как в равновесии сила обращается в нуль, то выражение (1.31) упрощается:

$$U = \frac{N}{2} \sum_R \phi(R) + \frac{1}{4} \sum_{RR'} [(u(R) - u(R')) \cdot \nabla]^2 \phi(R - R') + \dots \quad (1.32)$$

Переходя в координатный вид и производя тождественные преобразования, можно показать, что последнее выражение упрощается еще больше:

$$U = \frac{N}{2} \sum_R \phi(R) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{RR' \\ \mu, \nu=x, y, z}} u_\mu(R) \cdot D_{\mu\nu}(R - R') \cdot u_\nu(R') + \dots, \quad (1.33)$$

где $D_{\mu\nu}(R - R') = \delta_{RR'} \sum_{R''} \phi_{\mu\nu}(R - R'') - \phi_{\mu\nu}(R - R')$.

В одномерном случае второй член в выражении (1.33) переходит в $\frac{1}{2} \sum_{RR'} u(R) u(R') \cdot D(R - R')$, что напоминает известное выражение для потенциальной энергии одномерного гармонического осциллятора с коэффициентом жесткости $D(R - R')$. Таким образом, при разложении потенциальной энергии твердого тела по степеням смещений ионов до членов второго порядка малости решетка представляет собой систему гармонических осцилляторов. Это и есть *гармоническое приближение*.

Допустим теперь, что объем кристалла увеличился на некоторую малую величину, так что узлы решетки заняли новые положения $\tilde{\mathbf{R}} = (1 + \varepsilon) \cdot \mathbf{R}$, где ε – малая величина. В таком случае вектор смещений ионов решетки из своих узлов также изменится: $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \tilde{\mathbf{u}}(\tilde{\mathbf{R}}) + \varepsilon \mathbf{R}$. Подставляя это новое значение в выражение (1.33), получим после преобразований:

$$U = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu=x, y, z}} (\tilde{u}_{\mu}(\mathbf{R}) + \varepsilon R_{\mu}) \cdot D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \times \\ \times (\tilde{u}_{\nu}(\mathbf{R}) + \varepsilon R_{\nu}) + \dots \quad (1.34)$$

Линейные по $\tilde{\mathbf{u}}$ члены должны сокращаться, если вектор $\tilde{\mathbf{R}}$ определяет положение нового узла. В таком случае из (1.34) получим следующее выражение:

$$U = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu=x, y, z}} \tilde{R}_{\mu} \cdot D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \tilde{R}_{\nu} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu=x, y, z}} \tilde{u}_{\mu}(\mathbf{R}) \cdot D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \tilde{u}_{\nu}(\mathbf{R}) \dots, \quad (1.35)$$

где первые два члена определяют потенциальную энергию в новом положении равновесия.

Отсюда видно, что динамика колебаний, определяемая коэффициентами $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, не изменилась. Следовательно, в гармоническом приближении изменение объема не зависит от частоты колебаний $\omega \sim \sqrt{D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}$, а значит, не зависит от температуры.

Хотя для большей части твердых тел характерен ангармонический характер колебаний атомов в решетке, в некоторых кристаллах с полиатомным базисом возможны гармонические колебания атомов одного типа. Недавние исследования показали, что в нитриде урана (UN) атомы азота, находясь в октаэдрических положениях внутри урановой подрешетки, ведут себя, как независимые гармонические осцилляторы.

Математически тепловое расширение является следствием членов более высокого порядка, чем второй, в разложении потенциальной энергии кристалла (1.30). Физический смысл членов третьего и более высокого порядка – сложный (*ангармонический*) характер межатомного взаимодействия, ответственный за асимметричную форму потенциала межатомного взаимодействия с сильным отталкиванием на малых расстояниях и более слабым притяжением – на больших. Чем выше температура, тем сильнее проявляется ангармонизм взаимодействия: тем дальше ионы решетки могут удаляться из своих узлов, будучи все еще связанными с ними.

Причиной изменения размеров твердых тел, кроме теплового расширения, в отдельных случаях могут являться структурные или фазовые переходы, происходящие при изменении температуры. Коэффициент (α) линейного теплового расширения (КЛТР, *англ.* TLTEC – true linear thermal expansion coefficient) большинства твердых тел при комнатной температуре положителен и составляет величину $\sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, однако для многих соединений характерны отрицательные значения КЛТР. Близость численных значений КЛТР различных материалов и, как правило, слабая зависимость этой величины от чистоты и предыстории материалов дополнительно подчеркивают фундаментальный характер этой величины и ее связь с основными константами материала и его внутренним строением. Тепловое расширение является важной и информативной характеристикой твердых тел, связанной с термодинамическими (свободная энергия, энтальпия) и структурными (фононный спектр, ангармонизм колебаний решетки, дефекты) характеристиками материала.

Монокристаллический α -уран, имеющий орторомбическую решетку, характеризуется сильной анизотропией термического расширения по осям [100], [010] и [001], обозначаемым соответственно a_0 , b_0 и c_0 . Из рис. 1.22, где представлена температурная зависимость параметров решетки, видно, что при нагреве решетка α -урана расширяется по осям a_0 и c_0 , мало меняясь и даже сжимаясь при высоких температурах по оси b_0 . Значения коэффициентов термического расширения по трем кристаллографическим направ-

лениям, а также величины объемного и линейного коэффициентов термического расширения α -урана представлены в табл. 1.4.

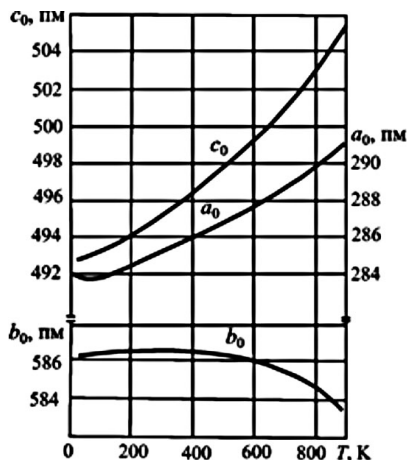


Рис. 1.22. Зависимость параметров решетки α -урана от температуры

Таблица 1.4

Коэффициенты объемного и линейного термического расширения α -урана

Температурный интервал, °С	Коэффициент термического расширения, $\times 10^{-6}$, K^{-1}				
	По кристаллографическим осям			Объемный, α_V	Линейный, α_l
	α_{a_0} [100]	α_{b_0} °[010]	α_{c_0} [001]		
20–100	23,9±1,0	-5,4	19,5	48,8	16,3
20–300	29,8±1,0	-0,4	23,5	51,7	17,2
20–500	39,2±1,0	-6,3	27,6	54,2	18,1
20–600	43,0±1,0	-16,2	33,6	63,6	21,2

Происходит anomальное изменение параметров решетки α -урана: по осям a_0 и c_0 они резко увеличиваются, а по оси b_0 – уменьшаются. Коэффициент b_0 становится отрицательным. Это изменение коэффициента термического расширения сопровождается anomальным изменением других физических свойств.

В случае поликристаллического α -урана значения коэффициента линейного расширения α сильно зависят от предшествующей обработки образцов. Отклонение α от величины, присущей изотропному образцу, может характеризовать наличие в нем текстуры.

Введение в α -уран легирующих добавок в виде Al, Mo, V и Cr несколько снижает коэффициент термического расширения.

Монокристаллический β -уран также обладает анизотропией коэффициента линейного расширения по кристаллографическим осям: $\alpha_a = \alpha_b = (23,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = (6,0 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Высокоизотропный γ -уран с ОЦК решеткой имеет коэффициент линейного расширения $22,5 \pm 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Сильная анизотропия коэффициента линейного расширения монокристаллов β - и особенно α -урана приводит к тому, что в поликристаллическом уране, имеющем квазиизотропную структуру, при нагреве или охлаждении могут возникать значительные внутренние напряжения, превышающие предел текучести. Они являются причиной сдвигов и двойникования в зернах урана.

Термическое расширение для монокристаллического (табл. 1.5) и поликристаллического (рис. 1.23) плутония сильно меняется при переходе от одной фазы к другой.

Таблица 1.5

Коэффициенты линейного термического расширения монокристаллического плутония

Фаза	Коэффициент термического расширения, 10^{-6} K^{-1}				
	Температурная область, °C	a[100]	b[010]	c[001]	Среднее значение α
α	21–104	66	73	29	56
β	93–190	94	14	18	42
γ	210–310	–19,7	39,5	84,3	34,3
δ	320–440	–8,6	–	–	–8,6
η	450–479	444,3	–	– 1063,5	–57,9
ϵ	490–550	36,5	–	–	36,5
Жидкое состояние	665	–	–	–	$\alpha_v = (50 \pm 25)$

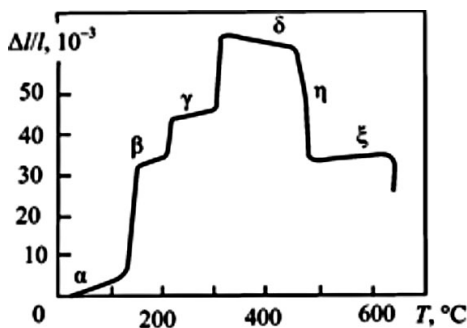


Рис. 1.23. Температурная зависимость линейного термического расширения плутония

Модификации α , β и γ монокристаллического плутония имеют резко выраженную анизотропию коэффициента линейного расширения, а модификации δ и η , обладающие простыми решетками, сжимаются при нагреве, что необычно для металлов.

Последнее обстоятельство, согласно одной из теорий, является следствием непрерывного перехода электронов из $5f$ - в $6d$ -состояние при нагреве материала и возникновения сил сжатия между слоями за счет гибридных направленных связей. Было показано, что в некоторых температурных областях δ - и ϵ -фазы сосуществуют подобно тому, как сосуществуют два типа атомов в марганце и вольфраме. Если атомы с различной электронной структурой сосуществуют в пропорции, которая изменяется в зависимости от температуры, то температурный коэффициент линейного расширения в некоторых случаях может стать отрицательным.

Добавка легирующих элементов меняет концентрацию и энергию электронов в расчете на один атом плутония, что может повлиять на знак коэффициента термического расширения последнего. Действительно, в сплавах с 3 мас.% Al δ -фаза при всех температурах имеет положительный температурный коэффициент. При меньших добавках алюминия положительный знак коэффициента сохраняется только в нижней области существования α -фазы.

Коэффициенты термического расширения UO_2 , PuO_2 и MOX -топлива имеют близкие значения (рис. 1.24) и могут быть с хорошей точностью описаны следующими выражениями:

$$\frac{\Delta L(T)}{L(273)} = -2,66 \cdot 10^{-3} + 9,802 \cdot 10^{-6} \cdot T - 2,705 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 4,391 \cdot 10^{-13} \cdot T^3, \quad (1.36)$$

$$L(T) = L(273) \cdot (9,9734 \cdot 10^{-1} + 9,802 \cdot 10^{-6} \cdot T - 2,705 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 4,391 \cdot 10^{-13} \cdot T^3), \quad (1.37)$$

$$\alpha_{\text{cp}} = 9,828 \cdot 10^{-6} - 6,39 \cdot 10^{-10} \cdot T + 1,33 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 - 1,757 \cdot 10^{-17} \cdot T^3, \quad (1.38)$$

для температурного интервала 273–923 К, а для более высоких температур, вплоть до температуры плавления:

$$\frac{\Delta L(T)}{L(273)} = -3,28 \cdot 10^{-3} + 1,179 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2,429 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,219 \cdot 10^{-12} \cdot T^3, \quad (1.39)$$

$$L(T) = L(273) \cdot (9,9672 \cdot 10^{-1} + 1,179 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2,429 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,219 \cdot 10^{-12} \cdot T^3), \quad (1.40)$$

$$\alpha_{\text{cp}} = 1,1833 \cdot 10^{-5} - 5,013 \cdot 10^{-9} \cdot T + 3,756 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 - 6,125 \cdot 10^{-17} \cdot T^3. \quad (1.41)$$

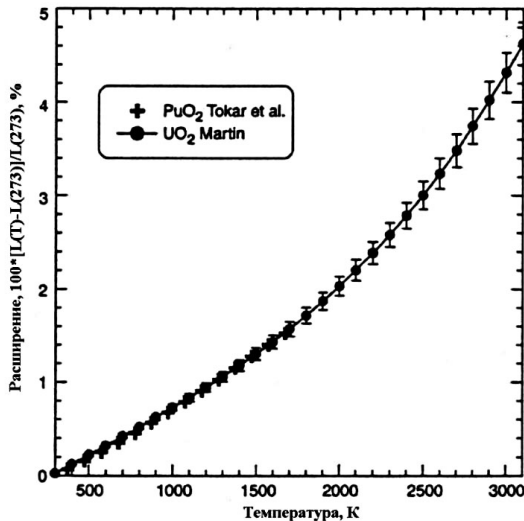


Рис. 1.24. Термическое расширение диоксида урана и диоксида плутония

Избыток кислорода повышает коэффициенты термического расширения оксидного топлива, а дефицит понижает. КЛТР нестехиометрического оксидного топлива равен значению этой величины для топлива стехиометрического состава, умноженному на $[1+(3,9\pm 0,9)\cdot x]$, где x – избыток (или дефицит) кислорода.

Для UC, полученного путем плавления, с содержанием углерода от 4,70 до 5,05 мас.% коэффициент термического расширения в интервале температур 20–2000 °C описывается выражением:

$$(L_T - L_0) / L_0 = -2,01 \cdot 10^{-4} + 1,004 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,17 \cdot 10^{-9} \cdot T^2, \quad ([T]=^{\circ}\text{C}). \quad (1.42)$$

Температурные зависимости КЛТР спеченных и плавленых образцов UC, полученные с помощью dilatометра и измерения параметра решетки, показаны на рис. 1.25.

Для литых образцов карбида урана значения КЛТР хорошо описываются уравнением (1.42), а для спеченных образцов эта величина выше на ~30 %, независимо от состава. КЛТР PuC имеет значения того же порядка, что и UO₂ и UC. С повышением температуры расширение PuC растет почти линейно (рис. 1.26).

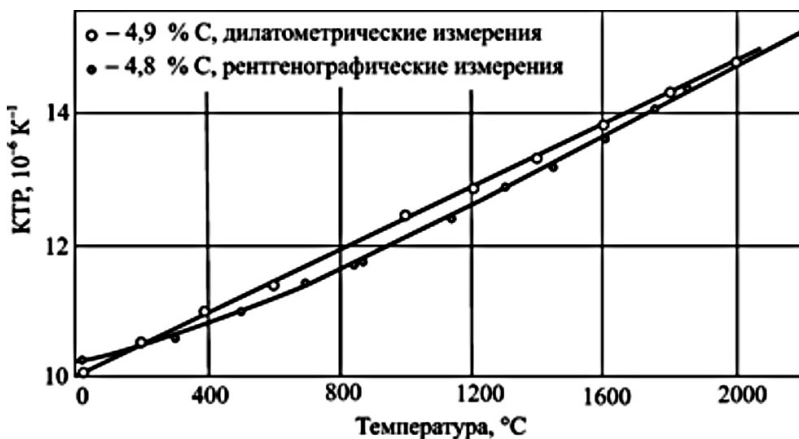


Рис. 1.25. Зависимость коэффициента термического расширения α от температуры

Возможное присутствие Pu_3C_2 в Pu_4C в образцах монокарбида плутония может приводить к аномальному поведению линейных размеров при нагреве вследствие того, что Pu_3C_2 имеет большую плотность (14,6–15,3 г/см³), чем PuC (13,6 г/см³). Нагрев образцов выше 550 °С, когда Pu_3C_2 растворяется в PuC , приводит к резкому уменьшению плотности за счет аномального расширения PuC .

Значения коэффициента термического расширения смешанных карбидов в интервале температуры 200–1400 °С приведены в табл. 1.6. Они не зависят от концентрации плутония (5–20 мас.%), отношения углерод-металл С/М (М=U+Pu) и малых количеств никеля (0,1 мас.%), вводимых как технологическая добавка.

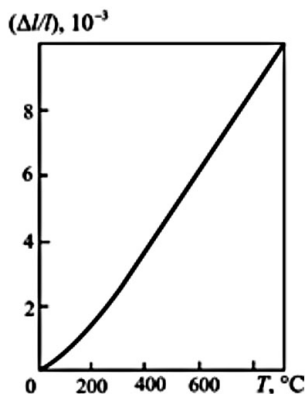


Рис. 1.26. Дилатометрическая кривая расширения монокарбида плутония с атомным содержанием углерода 45,8 %

Таблица 1.6

Термическое расширение $(\text{U}_{0,95}\text{Pu}_{0,05})\text{C}_{0,98} + 0,1 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$

Температура, °С	Расширение, %	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$
200	0,150	8,6
400	0,382	10,2
600	0,627	10,9
800	0,883	11,4
1000	1,221	11,9
1200	1,422	12,1
1400	1,678	12,7

Для нитридов урана и плутония, а также смешанных нитридов данные по температурному изменению параметра решетки, полученные разными авторами, хорошо согласуются друг с другом. В то время как данные дилатометрических измерений температурного расширения нитридов очень противоречивы.

При расчете теплового расширения нитридов различием между КЛТР, измеренными с помощью методов dilatометрии и дифракции рентгеновских лучей, обычно пренебрегают, и температурная зависимость КЛТР выглядит следующим образом:

$$\alpha(T) = B + 2CT + 3DT^2 + \dots \quad (1.43)$$

Значения параметров (B - D) для нитрида урана и смешанного уран-плутониевого нитридного топлива приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Параметры для вычисления КЛТР и относительного изменения параметра решетки для нитрида урана и уран-плутониевого нитридного топлива

Соединение	Тем-ра, К	$B, \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$C, \times 10^{-10} \text{ K}^{-2}$	$D, \times 10^{-13} \text{ K}^{-3}$
UN	298–2523	7,096	7,047	0
$\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{N}$	293–1800	5,6354	31,545	-5,0324
$\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{N}$	293–1450	8,8369	15,329	-2,5294

На рис. 1.27 изображены зависимости относительного изменения длины от температуры для соединений UN и $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{N}$, рассчитанные по данным табл. 1.7.

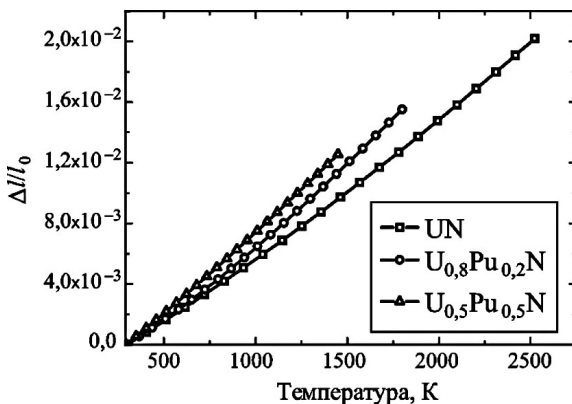


Рис. 1.27. Тепловое расширение нитридного ядерного топлива с различным содержанием PuN

Из рис. 1.27 видно, что при увеличении концентрации нитрида плутония в нитридном ядерном топливе коэффициент теплового расширения возрастает.

1.4. Тепловые эффекты при фазовых переходах

В соответствии с общепринятой классификацией фазовых превращений, к *фазовым превращениям первого рода* относятся переходы, при которых скачкообразно изменяются первые производные свободной энергии по температуре и давлению, т.е. энтропия S и объем V :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (1.44)$$

Со скачком энтропии $\Delta S_{\text{пр}}$ связана теплота фазового перехода $\Delta H_{\text{пр}} = T_{\text{пр}}\Delta S_{\text{пр}}$, выделяющаяся или поглощающаяся при переходе первого рода. Такие превращения протекают при постоянной температуре, и для них характерно наличие границы раздела фаз. К фазовым превращениям этого типа относятся плавление (кристаллизация), испарение (сублимация, конденсация), полиморфные превращения в кристаллических веществах.

Фазовыми превращениями второго рода являются переходы, при которых первые производные G по T и P остаются непрерывными, тогда как вторые производные по этим переменным испытывают скачкообразное изменение. К ним, прежде всего, относится теплоемкость. Так как из общих термодинамических соотношений

$$G = H - TS \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - S, \quad \text{то с учетом (1.44)}$$

получаем

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P. \quad (1.45)$$

К фазовым превращениям второго рода, испытывающим скачок теплоемкости, относятся, например, некоторые переходы порядок-беспорядок в сплавах, переходы из ферромагнитного в парамагнитное состояние, сверхпроводящий переход и т.д.

На рис. 1.28 приведена схема изменения энтальпии, свободной энергии, энтропии и теплоемкости для превращений I и II рода. Как указывалось выше, в первом случае имеет место изотермический тепловой эффект ΔH при температуре превращения $T_{пр}$, во втором такого эффекта нет. Поэтому в первом случае функция $C_p(T)$ имеет разрыв и $C_p \rightarrow \infty$ при $T_{пр}$. Во втором случае теплоемкость испытывает конечный скачок.

Так, на кривой зависимости теплоемкости урана от температуры (см. рис. 1.1) наблюдаются два разрыва теплоемкости при $T = 940$ К ($\alpha \rightarrow \beta$ полиморфное превращение) и $T = 1048$ К ($\beta \rightarrow \gamma$ превращение), соответствующие переходам первого рода.

На рис. 1.29 показано экспериментальное изменение теплоемкости упорядоченной фазы CuZn при переходе в неупорядоченное состояние. Подобный эффект можно наблюдать при нагреве упорядоченной фазы U_2Mo . Наличие скачка теплоемкости при температуре Курнакова T_k соответствует фазовому переходу второго рода.

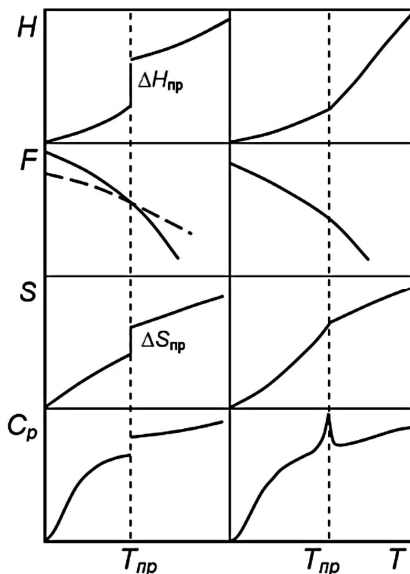


Рис. 1.28. Изменение термодинамических функций с температурой при фазовых превращениях I (слева) и II (справа) рода

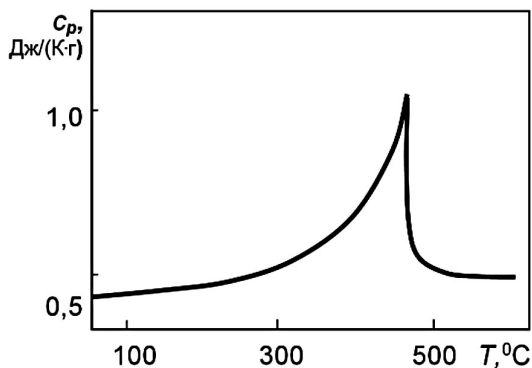


Рис. 1.29. Изменение теплоемкости с температурой для сплава Cu –Zn

Отметим, что переход порядок-беспорядок в твердых растворах может являться фазовым превращением и первого рода (например, для ГЦК-структуры типа Cu_3Au). В этом случае на графике температурной зависимости теплоемкости наблюдается разрыв с конечным значением скрытой теплоты перехода.

2. Методы измерения теплофизических свойств

2.1. Калориметрия

Калориметрия – совокупность методов измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы. Калориметрию относят к классу теплофизических измерений и методам экспериментальной термодинамики. Измеряемыми величинами в калориметрии являются количество теплоты и связанная с ним теплоемкость.

Для получения представления о сущности калориметрических измерений рассмотрим первое начало термодинамики – закон сохранения энергии в термодинамической системе, совершающей работу A и поглощающей количество теплоты Q :

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.1)$$

Соотношение (2.1) устанавливает два основных способа передачи внутренней энергии вещества: в виде теплоты и механической работы.

Вид физической величины, определяемой при проведении калориметрических измерений, зависит от выбранных параметров термодинамической системы – температуры, давления, объема. Так, при постоянном объеме изменение внутренней энергии системы dU происходит за счет выделения или поглощения количества теплоты δQ : $(dU)_V = \delta Q$. С другой стороны, количество теплоты, поглощенное закрытой системой при постоянном давлении, равно увеличению энтальпии H : $(dH)_P = \delta Q$. Первостепенная значимость энтальпии обусловлена тем, что тепловые эффекты различных процессов (обозначаемые также как тепловые эффекты реакции) измерены в большинстве случаев при постоянном давлении.

Энтальпия, определяемая выражением $H = U + PV$, является термодинамическим потенциалом, характеризующим состояние системы при выборе в качестве независимых переменных давления P и энтропии S (а также числа частиц). Разность значений энтальпии в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.2)$$

Тепловой эффект при постоянном давлении $Q_p = \Delta H$ называют *энтальпией реакции*.

В 1836 г. Г.И. Гесс установил, что «тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы». На основании этого основного закона термохимии (известного как закон Гесса) определяют тепловые эффекты реакций, которые невозможно измерить непосредственно.

Для отдельных типов реакций вместо термина «тепловой эффект реакции» применяют специальные термины (обычно с приставкой «скрытая»): теплота фазового перехода, теплота образования, теплота сгорания и т.п. В свою очередь, значения скрытой теплоты фазовых переходов подразделяют в зависимости от вида фазового перехода на скрытую теплоту плавления (кристаллизации), испарения (конденсации), сублимации.

Тепловые эффекты реакций для их сравнения и термодинамических расчетов всегда относят к стандартным условиям и обозначают ΔH_{298}^0 . Введение стандартных условий обусловлено зависимостью тепловых эффектов от температуры и от давления, хотя и в меньшей степени. Обычно в качестве стандартных условий используют значения тепловых эффектов при $P = 1$ атм. и $T = 25$ °С. Тепловые эффекты реакций являются удельными величинами. Различают тепловые эффекты: отнесенные к единице массы – ΔH_m [Дж/г]; отнесенные к единице количества вещества (так называемые молярные энтальпии) – ΔH_n [Дж/моль]; отнесенные к единице объема – ΔH_v [Дж/м³].

Принцип калориметрических измерений (приборы для таких измерений называются *калориметрами*) состоит в регистрации изменения состояния калориметрической системы при проведении в калориметре исследуемого процесса. По величине этого изменения судят о количестве теплоты, выделенной (или поглощенной) при исследуемом процессе.

В общем случае калориметры подразделяют на изотермические и неизотермические. Если в неизотермических калориметрах измеряемой величиной является изменение температуры, то в изотер-

мических – количество калориметрического вещества, претерпевшего фазовый переход, или мощность электрического тока, затраченная на компенсацию теплового эффекта.

За делением калориметров на изотермические и неизотермические скрывается их принципиальное отличие в способе передачи размера единицы измерения – джоуля (старая единица – калория). Все неизотермические калориметры требуют проведения такой метрологической процедуры, как *градуировка*. Изотермические калориметры, напротив, градуировки не требуют. Таким образом, с помощью изотермических калориметров производят абсолютные измерения тепловых эффектов, а с помощью неизотермических – относительные измерения.

Тепловой эффект реакции, проводимой в неизотермическом калориметре, вычисляют по соотношению

$$Q_X = W \Delta t_y, \quad (2.3)$$

где W – энергетический эквивалент калориметра [Дж/К]; Δt_X – истинный подъем температуры калориметрической системы [К].

Градуировка калориметра заключается в установлении соотношения между количеством введенной в калориметр теплоты ($Q_{\text{ИЗВ}}$) и изменением наблюдаемого свойства калориметрической системы (ее температуры) $\Delta t_{\text{ГР}}$. В результате градуировки определяют энергетический эквивалент калориметра (W). По своему содержанию W представляет собой градуировочный параметр калориметра.

Измерения тепловых эффектов с использованием неизотермических калориметров производятся методом сравнения, так как, по сути, сравнивается известный тепловой эффект $Q_{\text{ИЗВ}}$ (воспроизводимый при градуировке) с неизвестным Q_X :

$$Q_X = Q_{\text{ИЗВ}} (\Delta t_X / \Delta t_{\text{ГР}}). \quad (2.4)$$

Это обстоятельство подчеркивается требованием соблюдать идентичность начальных и конечных температур калориметрической системы и одинаковую продолжительность опытов. При использовании метода сравнения обычно отказываются от измерения абсолютных значений температуры и используют непосредственно измерения сопротивления термометра, ЭДС термобатареи и т.д.

Градуировку неизотермических калориметров производят одним из двух способов:

1. Путем нагрева калориметрической системы электрическим током при измерении с необходимой точностью поглощаемого системой количества теплоты ($Q_{\text{изв}}$);

2. Проведением в калориметре процесса, тепловой эффект которого известен с необходимой точностью (ΔH_{298}^0).

Методы измерения теплоемкости имеют две принципиально общие черты:

Они основаны на аналитическом решении уравнения теплопроводности при различных граничных и начальных условиях;

так или иначе, методы основываются на принудительном переводе исследуемого образца (путем поглощения заданного количества теплоты) из исходного состояния с температурой T в близкое к нему состояние с температурой $T + \Delta T$.

Разнообразие же разработанных методов измерения удельной теплоемкости обусловлено только различиями в видах и способах теплового воздействия на образец, теплоемкость которого является искомой величиной. Все эти методы можно отнести к классу динамических (в отличие от квазистатических калориметрических) методов, так как лежащее в их основе выражение, связывающее искомую теплоемкость с измеряемыми экспериментальными параметрами, получено из решения нестационарного уравнения теплопроводности.

Динамические методы, используемые для определения теплоемкости веществ, в зависимости от вида теплового воздействия на образец можно разделить на три группы:

- модуляционный;

- импульсный;

- метод монотонного разогрева.

Модуляционный метод заключается в создании периодических колебаний подводимой к образцу мощности и регистрации возникающих при этом колебаний температуры образца. Односторонний подвод мощности к образцу перерождается в «метод температурных волн». Данный метод является одним из самых информативных, так как он позволяет измерять помимо теплоемкости свойства переноса (теплопроводность, температуропроводность) коэффициент теплового расширения и ряд др. Метод применяется в широком

интервале температур – от долей градуса Кельвина до точки плавления тугоплавких металлов. Данный метод наиболее эффективен для изучения металлов и сплавов, т.е. электрических проводников, когда используется прямой нагрев образца электрическим током или электронной бомбардировкой. Для образцов, являющихся диэлектриками, применяют отдельные нагреватели. В этом случае на образец воздействует не объемный гармонический источник мощности, а поверхностный. При этом в периферийных по отношению к местоположению нагревателя слоях образца распространяются затухающие температурные волны. Существуют варианты модуляционной калориметрии, когда определение амплитуды колебаний температуры образца заменяется измерением их частоты и сдвига фазы. Достигнутая в настоящий момент точность измерения такими методами не слишком высока: для металлов погрешность составляет 3–4 %, для диэлектриков – 5–7 %. Однако при соответствующей метрологической проработке, использовании достижений современных технологий и электроники можно ожидать снижения погрешности измерений до 0,5 % и ниже.

Импульсный метод базируется на скоростном самонагреве образца под воздействием импульса электрического тока и измерении изменения температуры в зависимости от времени. Развитие этого метода стало возможным в связи с появлением пирометрии высокоскоростного разрешения и быстродействующих (микро- и наносекундных) аналого-цифровых преобразователей, позволяющих без потерь заносить информацию в память ЭВМ. Исследования в этом направлении в первую очередь связаны с именами Сезерлиана и Руффино. Импульсные методы особенно перспективны для исследования теплоемкости и других теплофизических свойств в экстремальных условиях (вблизи точки плавления, в условиях теплового удара и т.д.), когда длительное поддержание системы на столь высоком температурном уровне представляет технически очень сложную задачу. В настоящий момент этот метод разработан для металлов и сплавов и дает погрешность 1–2 %. При использовании импульсных методов следует иметь в виду, что в силу резкого изменения температуры образца во времени они зачастую неприменимы для материалов с большим временем релаксации тепловых процессов, например полимеров. С другой стороны, именно эта особенность при возможности варьировать мощностью импульсов

может оказаться полезной при исследовании именно релаксационных процессов в веществах.

Метод монотонного нагрева базируется на закономерностях разогрева образца источником квазипостоянной мощности. Причем информативной используется квазистационарная стадия теплового процесса, при которой температурное поле образца перестает зависеть от начальных условий. Изменяется лишь средняя температура, причем в первом приближении по линейному закону. Измерение теплоемкости основано на соотношении

$$C = P(\tau) \cdot dT/d\tau, \quad (2.5)$$

где $P(\tau)$ – мощность, подводимая к образцу, $dT/d\tau$ – скорость разогрева.

Рассматриваемый вариант чаще всего используется для измерения теплоемкости металлов и сплавов. Измерения при этом проводятся на стержнях, проволочках или полосках тонкого сечения, разогреваемых электрическим током. Режим адиабатического линейного (монотонного) разогрева в последние годы стали использовать для определения теплоемкости и разнообразных неэлектропроводных материалов. С этой целью исследуемое вещество помещают в специальную металлическую ампулу для быстрого выравнивания температуры по образцу. Но наибольшее развитие метод монотонного разогрева получил в варианте дифференциального калориметра, где неадиабатичностью можно пренебречь. Это так называемые *дифференциальные сканирующие калориметры*. В этих приборах в процессе монотонного разогрева измеряется разность мощностей, необходимых для разогрева двух образцов с заданной скоростью. При этом теплоемкость одного из образцов известна.

На данный момент дифференциальные сканирующие калориметры самых различных конструкций, использующие метод непрерывного нагрева для измерения истинных теплоемкостей при высоких температурах, наиболее широко используются для измерения теплоемкости различных материалов. Здесь необходимо отметить, что из всего многообразия представленных калориметров для измерения удельной теплоемкости подходят только калориметры,

отнесенные к группе неизотермических. Факторами, определившими широкое распространение этих приборов, являются:

разрешающая способность, или порог реагирования (~ 1 мкВт);
высокая производительность;

небольшие (до ~ 1 мг) массы проб, что особенно важно при исследованиях токсичных, радиоактивных, редких или дорогостоящих в получении веществ;

высокая информативность, позволяющая в ходе одного эксперимента определять ряд параметров (теплоемкость, теплоту физико-химического процесса, кинетические параметры, степень чистоты материала).

2.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. По сути он является частным случаем калориметрии, при котором не измеряются абсолютные значения энергии, а только разность температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры). В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. Таким образом, возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями, или реакциями в исследуемом образце.

С помощью ДТА возможно определять и абсолютные характеристики материала: температуру и энергию активации фазовых превращений, теплоты фазовых превращений.

2.3. Дилатометрия

Дилатометрия – раздел физики и измерительной техники, изучающий изменение размеров тел в зависимости от внешних условий: температуры, электрических и магнитных полей, ионизирую-

щих излучений и т.д. Основным предметом дилатометрии является тепловое расширение твердых тел. Из исследований теплового расширения можно извлечь сведения о межатомном взаимодействии, наличии фазовых переходов, а также дать рекомендации относительно использования исследуемых материалов в условиях теплового воздействия.

Измерение КЛТР материалов представляет собой совместное измерение удлинения исследуемого образца и изменения температуры, вызвавшего это удлинение.

Приборы для измерения КЛТР – дилатометры разделяют по принципу действия устройств для измерения длины и удлинения на несколько групп:

- интерференционные;

- компараторные;

- рентгеновские;

- механические с толкателями, использующие различные способы регистрации перемещения толкателя;

- другие дилатометры с различными принципами действия, как правило, оптимизированные для специальных задач и использующие преимущественно в исследовательской практике (емкостные, лазерные и т.д.).

Интерференционные дилатометры используют монохроматические источники света с большой длиной когерентности и высокой стабильностью длины волны излучения и обеспечивают максимальную точность в определении изменения размеров образца. Существуют прецизионные интерференционные дилатометры, построенные по схеме Физо, Майкельсона, Фабри-Перо, поляризационные лазерные интерферометры. Среднее квадратичное отклонение (СКО) измерения удлинения интерференционных дилатометров составляет величину порядка 0,01–0,003 мкм.

Компараторные дилатометры используются для измерения КЛТР образцов больших размеров, в особенности при высоких температурах. Реализуется как абсолютный, так и относительный метод измерения КЛТР с помощью компараторных дилатометров. Относительный метод используется, когда измеряется разность длин двух мер, одна из которых – образец, вторая – исходная мера, у которой известен КЛТР и ее длина. Наиболее совершенные дилатометры компараторного типа, созданные в ряде метрологических

институтов различных стран, обеспечивают возможность измерения удлинения со СКО порядка 0,6 мкм.

Рентгеновские дилатометры применяются для измерений КЛТР кристаллических тел, в том числе у микрообразцов. Выполненный анализ точности измерений на наиболее совершенных рентгеновских дилатометрах показал, что они могут обеспечить СКО результата измерения относительного удлинения $\sim 10^{-5}$.

Механические дилатометры реализуют относительное измерение КЛТР. Для относительных дилатометров является обязательным наличие либо промежуточного звена, передающего удлинение, либо меры, относительно которой ведется измерение удлинения образца. Относительные дилатометры наиболее широко распространены в практике лабораторных и промышленных измерений, так как они более производительны и в большинстве случаев не требуют операторов высокой квалификации.

По принципу действия устройства, преобразующего удлинение испытуемого образца, относительные дилатометры подразделяются на *механические*, *оптические* и *оптико-механические*, *электрические* и *электро-механические*.

При измерении удлинения на подобных дилатометрах тепловое расширение образца вызывает перемещение рычага, которое механически передается либо стрелке показывающего прибора (индикаторы, оптикаторы), либо автоматически регистрируются. Такого типа дилатометры могут работать в атмосфере, вакууме или защитной среде.

В зависимости от рабочего диапазона температур передающая система дилатометров изготовлена из кварцевого стекла или монокристаллического оксида алюминия.

Точность дилатометра, в котором реализуется относительное измерение КЛТР, ограничивается точностью, с которой известен КЛТР меры сравнения – передающего устройства, и погрешностями измерения температуры всех звеньев кинематической цепи дилатометра. Для лучших типов относительных дилатометров погрешность измерения КЛТР составляет $(2-3) \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.4. Метод лазерной вспышки

Нестационарные методы определения теплопроводности можно разделить на методы, основанные на измерении скорости выравнивания заданного начального распределения температуры в теле, и методы, не зависящие от начального распределения температуры, в которых используется сформировавшееся поле. Первый тип реализуется при импульсном нагреве поверхности тела или при соприкосновении двух тел с разными температурами.

Метод лазерной вспышки (метод Паркера) получил широкое распространение, поскольку в отличие от контактных методов измерения теплопроводности он позволяет исключить влияние контактного сопротивления между нагревателем, регистрирующей аппаратурой и образцом, а также позволяет проводить измерения на небольших образцах за короткое время.

Непосредственно измеряемым параметром является коэффициент температуропроводности a , который связан с искомой величиной теплопроводностью λ соотношением (1.10). В некоторых реализациях метода лазерной вспышки возможно одновременное измерение теплоемкости $C_p(T)$ и температуропроводности $a(T)$. Для пересчета $a(T)$ в $\lambda(T)$ можно также использовать данные по теплоемкости, полученные с помощью ДСК.

Суть метода лазерной вспышки заключается в регистрации изменения температуры цилиндрического образца со временем под действием короткого лазерного импульса малой мощности. С помощью лазерного импульса непосредственно нагревается один из торцов образца (фронтальный). Возникает градиент температур, порождающий осевой тепловой поток и изменение температуры другого торца (заднего). Регистрация температуры заднего торца осуществляется при помощи пирометра или термопары. Полученную зависимость температуры от времени $T_{\text{эсп}}(t)$ затем сравнивают с аналитическим или численным решением задачи теплопроводности $T_{\text{расчет}}(t)$ для нахождения неизвестной величины $a(T)$.

Рассматривая задачу распространения тепла в плоском образце, Паркер сделал следующие предположения:

- тепловой поток в образце одномерный;
- отсутствуют тепловые потери с образца;
- образец гомогенный;

энергия импульса поглощается в тонком поверхностном слое, толщина которого много меньше толщины образца;

длительность импульса пренебрежимо мала по сравнению со временем прохождения тепловой волны через образец.

В этом случае распределение температуры в образце толщиной l опишется формулой (решение Карслоу и Егера):

$$T(l, t) - T_0 = \frac{Q}{\rho C_p l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{l^2}\right) \right], \quad (2.6)$$

где T_0 – температура стенок камеры.

Максимальная температура тыльной поверхности образца (при $t \rightarrow \infty$) равна $T_{\max} = Q/(\rho C_p l)$. После введения безразмерной температуры $\theta = (T(l, t) - T_0)/T_{\max}$ и числа $Fo = \pi^2 a t/l^2$ уравнение (2.6) принимает вид:

$$\theta(l, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 Fo). \quad (2.7)$$

На рис. 2.1 представлен график этой зависимости.

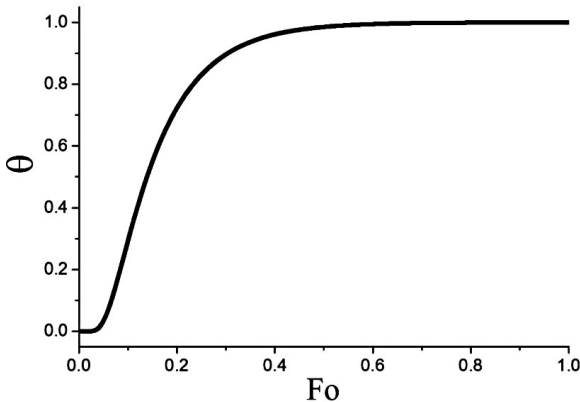


Рис. 2.1. График изменения температуры на тыльной поверхности образца в зависимости от времени

Существует несколько способов расчета коэффициента температуропроводности a по этому графику:

метод половинного времени ($\tau_{1/2}$), в котором используется величина временного интервала, за который температура на тыльной поверхности образца достигает половины своего максимального значения;

метод касательной, в котором используется точка пересечения оси абсцисс и касательной к линейному участку кривой на рис. 2.1;

метод интегральной кривой, в котором для уменьшения влияния шума на результаты измерений значение a рассчитывается по точке пересечения линейного участка интегральной кривой с осью времени;

метод точки перегиба, в котором значения a рассчитываются по точке перегиба температурной кривой.

Регистрируемая кривая нагрева $T_{\text{эксп}}(t)$ (рис. 2.2) может сильно отличаться от идеальной кривой, представленной на рис. 2.1, что приводит к ошибке измерения температуропроводности a . Следующие факторы влияют на вид регистрируемой кривой $T_{\text{эксп}}(t)$: приборная погрешность измерения температуры, электромагнитные наводки, тепловые потери с образца, конечная длительность импульса.

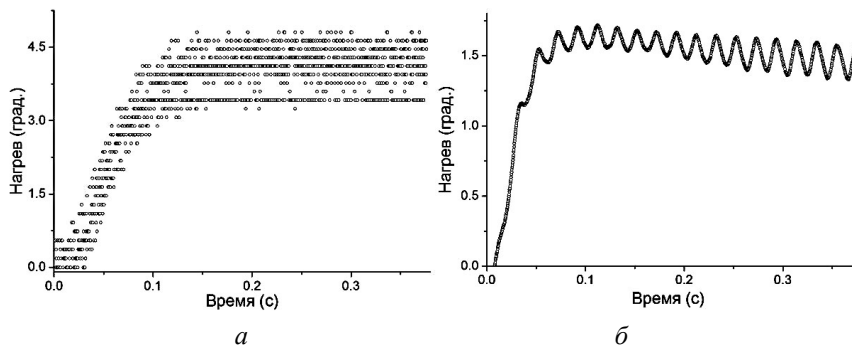


Рис. 2.2. Некоторые «патологические» случаи экспериментальных кривых нагрева: *а*) низкое значение отношения сигнал-шум; *б*) небольшие тепловые потери и сильные электромагнитные наводки, затрудняющие определение точек перегиба, линейных участков и времени выхода кривой на максимум. Использование стандартных способов определения температуропроводности по этим кривым возможно только после дополнительной фильтрации данных или построения аппроксимирующих сплайнов

Отсутствие тепловых потерь с образца почти невозможно обеспечить, особенно при высоких температурах эксперимента. Определенную роль в лучистом теплообмене, ответственном за тепловые потери, играет конструкция держателя, а также материал, из которого изготовлены держатель и стенки вакуумной камеры.

При наличии тепловых потерь максимальный нагрев снижен за счет отвода тепла. Тепловые утечки характеризуют числом $Bi = 4\sigma\epsilon T_0^3 l / \lambda$, где σ – постоянная Стефана-Больцмана; ϵ – степень черноты, равная единице для абсолютно черного тела. Чем больше значение Bi , тем меньше время выхода кривой нагрева на максимум, и, следовательно, тем более завышенный результат дают стандартные методы обработки. Необходимость учитывать утечки тепла возникает при температурах эксперимента выше 700°C .

На это обстоятельство первыми указали Кейп и Леман, а также Коуэн. Было получено аналитическое решение двухмерной задачи теплопроводности с учетом тепловых потерь. Для практического применения решения требовалось численно решить трансцендентное уравнение и вычислить коэффициенты первых членов бесконечного ряда, выраженные через специальные функции. Точность аппроксимации зависела от количества учтенных членов ряда. Полученный результат был затем использован Кларком и Тейлором для корректировки метода половинного времени при $Bi > 0$.

Кроме тепловых потерь во многих случаях также требовалось учесть влияние формы и конечной длительности импульса. Для достаточно тонких образцов с высокой теплопроводностью длительность импульса сравнима с характерным временем прохождения температурной волны через образец $\tau_c = l^2 / \pi^2 a$, а тепловыми утечками в первом приближении можно пренебречь. Решение задачи теплопроводности с соответствующей постановкой было получено в работе Ларсона и Койамы, а затем использовано для корректировки значений $\tau_{1/2}$ в зависимости от длительности прямоугольного импульса.

Существенное влияние на результаты импульсных экспериментов оказывает неоднородность распределения энергии по сечению светового пучка лазера. Введение поправок на эту неоднородность, как свидетельствует большинство авторов, – задача довольно

сложная, и значительно проще добиваться однородного распределения энергии в импульсе.

С целью уменьшения влияния утечек тепла от образца на значения измеряемых теплофизических характеристик был предложен логарифмический метод, заключающийся в использовании в расчетах интервала значений температуры $T(l, t_i)$, совместная обработка которых значительно уменьшает как влияние шумов при регистрации температуры, так и необходимость проведения измерений максимального нагрева образца. Также в этом методе введена поправка на длительность теплового импульса.

Тем не менее, в случае действительно шумного или пилообразного сигнала (рис. 2.2, *a, б*) даже в логарифмическом методе ошибка измерения теплопроводности a оказывается слишком велика. Кроме того, с ростом температуры точность определения тепловых утечек в этом методе существенно снижается, что ограничивает его область применения. В связи с этим на смену логарифмическому методу приходят более совершенные модели, основанные на методах оптимизации, наиболее известной из которых стала модель Блумма и Опферманна, разработанная специально для оборудования фирмы «Netzsch».

Наиболее совершенный способ учета тепловых утечек, длительности и формы импульса, а также других экспериментальных параметров (размеры лазерного пятна и области усреднения температуры пирометром) основан на полном численном решении обратной задачи теплопроводности.

Рассматривается следующая краевая задача в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\lambda}{C\rho} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad 0 < z < l, \quad 0 < r < \frac{d}{2}, \quad t > 0, \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} &= -\frac{QP(t)}{\pi d_{\text{лаз}}^2} \cdot \vartheta(d_{\text{лаз}}/2 - r) + \varepsilon(T_0) \cdot \sigma \left(T^4 \Big|_{z=0} - T_0^4 \right), \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial (-z)} \Big|_{z=l} &= \varepsilon(T_0) \cdot \sigma \left(T^4 \Big|_{z=l} - T_0^4 \right), \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial (-r)} \Big|_{r=R} &= \varepsilon(T_0) \cdot \sigma \left(T^4 \Big|_{r=R} - T_0^4 \right), \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad T(0, z, r) = T_0. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь z и r – цилиндрические координаты, Q – величина поглощенной энергии на фронтальном торце, $d_{\text{лаз}}$ – диаметр лазерного пятна.

После введения безразмерных переменных и координат, а также после линеаризации граничных условий краевая задача (2.8) упрощается. Составляется разностная схема, и задача (2.9) при заданном значении Bi (на нулевом шаге $Bi = 0$) решается методом Писмена-Рекфорда (метод переменных направлений). Зависимость средней температуры $\langle \theta(1, y, Fo) \rangle_{y \leq d/d_{\text{пер}}}$, где $d_{\text{пер}}$ – диаметр области регистрации температуры на заднем торце, от числа Fo затем пересчитывается в $T_{\text{расч}}(l, t)$ при помощи обратного перехода к размерному времени и совмещения максимумов $T_{\text{расч}}(l, t)$ и $T_{\text{эксп}}(l, t)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial Fo} &= \left(\frac{2l}{d} \right)^2 \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \quad 0 < x < 1, \quad 0 < y < 1, \quad Fo > 0, \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=0} &= - \left(\frac{d}{d_{\text{лаз}}} \right)^2 \cdot \frac{1}{Fo_{\text{лаз}}} \cdot \vartheta(Fo - Fo_{\text{лаз}}) \cdot \vartheta\left(\frac{d_{\text{лаз}}}{d} - y\right) + Bi \cdot \theta \Big|_{y=0}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial(-y)} \Big|_{y=1} &= Bi \cdot \theta \Big|_{y=1}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial(-x)} \Big|_{x=1} &= \frac{d}{2l} \cdot Bi \cdot \theta \Big|_{x=1}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, \\ \theta(0, x, y) &= 0. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Для всех экспериментальных точек $\left(t_i^{\text{эксп}}; T_{\text{эксп}}(l, t_i^{\text{эксп}}) \right)$ рассчитывается разность квадратов $SS = \left(T_{\text{эксп}}(l, t_i^{\text{эксп}}) - T_{\text{расч}}(l, t_i^{\text{эксп}}) \right)^2$, где $T_{\text{расч}}(l, t_i^{\text{эксп}})$ – интерполированное значение расчетной температуры в точке $t_i^{\text{эксп}}$. Затем непосредственно решается задача поиска минимума величины $SS(a, Bi)$.

Наиболее точные результаты дают квазиньютоновские методы поиска минимума, основанные на приближенных значениях вторых производных целевой функции $SS(a, \text{Vi})$. На каждом шаге k рассчитывается градиент целевой функции

$$g_k = \left\{ \left[\frac{SS(a + h_1, \text{Vi}) - SS(a - h_1, \text{Vi})}{2h_1}; \right. \right. \\ \left. \left. \left[\frac{SS(a, \text{Vi} + h_2) - SS(a, \text{Vi} - h_2)}{2h_2} \right] \right\}, \quad (2.10)$$

где h_1, h_2 – малые числа.

Рассчитывается направление поиска $p_k = -B_k g_k^{-1}$, где B_k – аппроксимация матрицы Гессе, заданная следующим выражением (формула BFGS):

$$B_{k+1} = B_k + \frac{1}{g_k^T p_k} g_k g_k^T + \frac{1}{\alpha_k y_k^T p_k} y_k y_k^T, \quad (2.11)$$

где $y_k = g_{k+1} - g_k$, α_k – параметр одномерного поиска на шаге k .

После нахождения направления поиска рассчитывается значение параметра α_k , определяющего абсолютную величину сдвига параметров a и Vi в направлении p_k (одномерный поиск). Данная процедура осуществляется по методу золотого сечения.

Практически решение задачи поиска минимума $SS(a, \text{Vi})$ состоит в выборе начальных параметров a_0 и Vi_0 (значение a_0 рассчитывается с помощью метода половинного времени, а значение Vi_0 полагается равным нулю) и циклическом повторе следующих действий:

- решение прямой задачи (2.9);
- расчет значения суммы квадратов отклонений $SS(a, \text{Vi})$;
- расчет градиента g_k , приближенного значения второй производной y_k ;
- расчет аппроксимации матрицы Гессе по выражению (2.11);
- расчет направления поиска по выражению (2.10);
- одномерный поиск с целью определения параметра α_k ;
- сдвиг значений вектора $\{a; \text{Vi}\}$ на величину $\alpha_k p_k$;

проверка точности (определяется по величине сдвига параметров).

Полученное численное решение сравнивается с $T_{\text{экс}}(l, t)$. В случае, если достигнута необходимая точность, цикл прекращается. Искомое значение температуропроводности соответствует a_k на последнем шаге. Обычно количество шагов не превышает десяти. Данный способ обработки экспериментальных кривых нагрева является наиболее точным из существующих.

Помимо измерения температуропроводности импульсный метод позволяет определять и другие теплофизические свойства образцов.

Теплоемкость образцов определяют из выражения

$$C_p = Q/m\Delta T_{\text{max}}, \quad (2.12)$$

где ΔT_{max} – максимальный подъем температуры на тыльной поверхности образца; m – масса образца.

Зная поглощенную образцом энергию, можно определить его теплоемкость.

Определение поглощенной образцом энергии Q осуществляется путем градуировки системы измерения энергии лазерного импульса по эталону с известной теплоемкостью. При этом полагается, что геометрические размеры (диаметр) и поглощающая способность исследуемого материала и эталона имеют почти одинаковые значения. Так как данные по поглощающей способности твердых тел ограничены, можно обойти последнее требование, применяя чернение. Учитывая одинаковую поглощающую способность поверхности (или черненной поверхности) исследуемого тела и эталона при воздействии на них лазерных импульсов с одинаковой энергией пучка, теплоемкость исследуемого тела C_p можно определить из соотношения

$$C_p = \frac{C_p^{\text{эт}} m^{\text{эт}} \Delta T_{\text{max}}^{\text{эт}}}{m \Delta T_{\text{max}}}, \quad (2.13)$$

где все функции, входящие в правую часть этого выражения, зависят от температуры испытаний T_0 .

Таким образом, необходимо сначала измерить значения $\Delta T_{\max}^{\text{эт}}(T)$ в интересующем температурном интервале, а затем (при тех же параметрах лазерного пучка) измерить ΔT_{\max} исследуемого образца.

Теплопроводность образца при температуре T определяют из соотношения (1.10), используя измеренные значения a и C_p .

3. Комплекс установок для определения теплофизических свойств

3.1. Установка для ДТА и калориметрии

Для проведения дифференциального термического анализа и измерения теплоемкости используется установка STA 409 CD фирмы «Netzsch» (Германия). Блок-схема установки представлена на рис. 3.1.

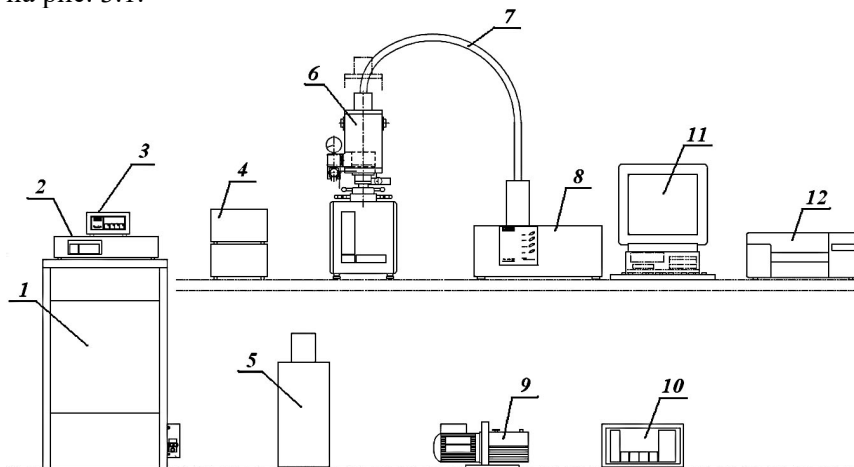


Рис. 3.1. Блок-схема установки STA 409 CD: 1 – силовой блок для питания печи и вакуумного насоса; 2 – система сбора данных; 3 – электронный расходомер газов; 4 – контроллеры температуры газовой линии к масс-спектрометру; 5 – термостат; 6 – измерительный блок с печью; 7 – подогреваемая газовая линия для связи с масс-спектрометром; 8 – квадрупольный масс-спектрометр; 9 – вакуумный насос; 10 – преобразователь напряжений; 11 – компьютер; 12 – принтер

Помимо проведения ДТА и определения теплоемкости данная установка позволяет проводить анализ выделения газов из образца в режиме реального времени с помощью квадрупольного масс-спектрометра и отслеживать изменение массы образца в процессе проведения эксперимента (термогравиметрия) с помощью микровесов, встроенных в измерительный блок (рис. 3.2). Таким образом обеспечивается принцип синхронного термического анализа.

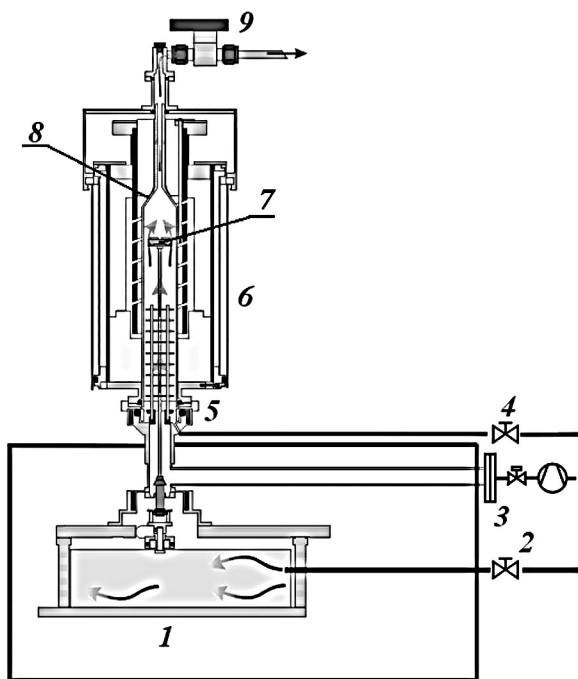


Рис. 3.2. Схема измерительного блока установки: 1 – система микровесов; 2 – входной газовый вентиль для очистки системы микровесов; 3 – фланец для стыковки с вакуумной системой; 4 – входной газовый вентиль; 5 – фланец для стыковки с печью; 6 – печь; 7 – держатель образца; 8 – защитная трубка; 9 – выходной газовый вентиль

В зависимости от задач установка может быть укомплектована печами, обеспечивающими различные температурные интервалы и необходимые условия для измерений. В нашем случае используется две печи. Печь с графитовым нагревателем обеспечивает температурный интервал от комнатной температуры $T_{\text{комн}}$ до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и используется для проведения ДТА. При работе с этой печью необходима постоянная продувка защитного газа (Ar, He) через нагревательный элемент и водоохлаждаемый кожух. Для предотвращения взаимодействия нагревателя со средой, в которой проходит эксперимент при высоких температурах, внутри этой печи установлена защитная трубка из стеклографита. Для предотвращения

взаимодействия исследуемого вещества с графитом защитная трубка из стеклографита может заменяться трубкой из Al_2O_3 .

Печь с Pt-Rh нагревателем, который находится в атмосфере инертного газа, работает до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ и используется преимущественно для дифференциальной сканирующей калориметрии, так как этот нагреватель обеспечивает более равномерное распределение температур внутри рабочего объема, что важно при определении малых энергетических эффектов.

Установка позволяет проводить измерения как в вакууме, так и в газовых средах. Вакуум создается с помощью двухстадийного ротационного насоса с сепаратором масляного тумана и может достигать 10^{-2} Па. Для создания и поддержания нужной газовой среды используется электронный расходомер, управляемый с помощью компьютера, позволяющий использовать смесь трех газов в необходимых пропорциях. Расход каждого газа регулируется в пределах $5\text{--}250$ мл/мин с шагом в 1 мл/мин, давление газов – до 50 кПа.

В зависимости от вида анализа в печь устанавливаются различные держатели образцов, конструкции которых представлены на рис. 3.3.

В зависимости от температурного диапазона и величины тепловых эффектов в держателях образца используются различные типы термопар.

При проведении ДСК/ДТА измерений образец и эталон помещаются в тигли (при определенных условиях эталоном может выступать пустой тигель) и закрываются крышками для обеспечения одинаковых условий нагрева и уменьшения тепловых потерь при высоких температурах. В случае ДСК тигли устанавливаются на плоские датчики температуры, поэтому необходимо обеспечить хороший тепловой контакт образцов и эталонов с дном тигля. Также необходимо учитывать совместимость материалов образцов и газовой атмосферы с материалами тиглей при температурах измерений.

Работа установки контролируется системой сбора данных и температурного контроля, обеспечивающей следующую функциональность:

двойной аналоговый вход с гальванической изоляцией, разрешение $\pm 2.000.000$ разрядов;

предусилитель с переключением диапазонов;
 цифровой интерфейс с 8 входами и 8 выходами;
 линеаризация для 6 типов температурных сенсоров;
 программирование температуры для различных типов темпера-
 турных сенсоров с линейными скоростями нагрева/охлаждения,
 задаваемыми в интервале 0,01–99,99 К/мин и изотермическими
 сегментами продолжительностью от 0 до 99 ч 59 мин;
 аналоговый ПИД температурный контроллер с компенсацией
 температуры окружающей среды и защитой от поломки термопар;
 интерфейс для подключения компьютера IEEE 488 и RS 232.

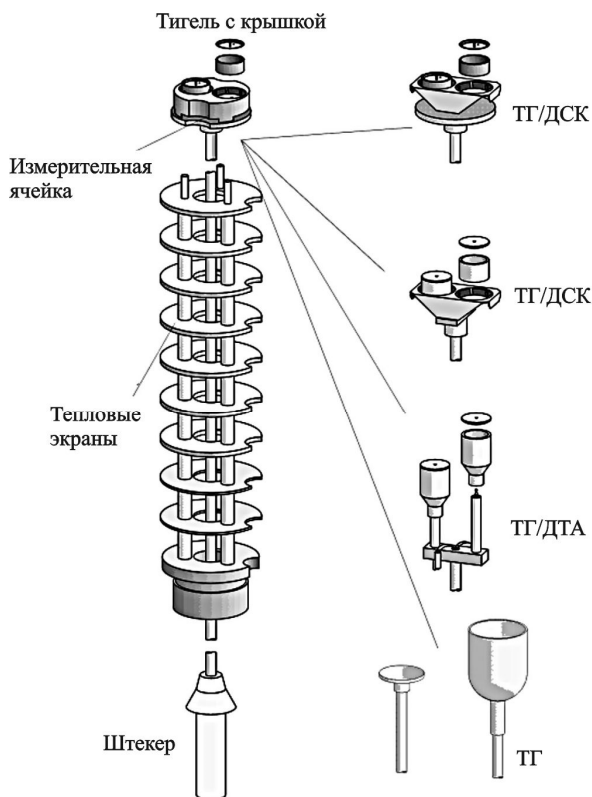


Рис. 3.3. Держатели образцов для различных видов анализа: ДТА –
 дифференциальный термический анализ; ДСК – дифференциальная
 сканирующая калориметрия; ТГ – термогравиметрия

Программное обеспечение, работающее под операционной системой Windows[®], позволяет задавать все необходимые параметры измерений и проводить обработку полученных данных.

Для ТГ измерений:

изменение массы в % или мг;

автоматическое определение стадий изменения массы;

определение массы/температуры;

определение остаточной массы;

определение температуры начала и конца потери массы на ТГ-кривой (экстраполяцией);

температурный максимум первой и второй производной термогравиметрической кривой;

автоматическая коррекция базовой линии и выталкивающей силы;

функция для расчета ДТА-сигнала и определение характеристических температур сигнала и площади пика;

функция для обеспечения контролируемой скорости изменения массы.

Для ДТА/ДСК измерений:

определение температуры начала, максимума, перегиба и конца теплового эффекта;

автоматический поиск пика;

определение тепловых эффектов: определение площади пика (энтальпии) с выбором типа базовой линии, частичное определение площади перекрывающихся тепловых эффектов, определение энтальпии с учетом изменения массы, комплексный анализ пика с определением всех его характеристик: температуры, площади, высоты и полуширины пика;

комплексный анализ переходов стеклования;

автоматическое вычитание базовой линии (ТГ, ДТА, ДСК);

Вычитание кривых;

определение теплоемкости.

Для масс-спектрометрии возможен выбор до 64 каналов измерений (от 1 до 300 а.е.м.) с качественным анализом выделившихся газов и совмещение пиков газовой выделенности с кривыми ТГ/ДТА/ДСК по времени и температуре.

3.2. Установка для дилатометрии

Для измерения коэффициентов линейного термического расширения материалов используется установка DIL 402 С фирмы «Netzsch» (Германия). Блок-схема установки представлена на рис. 3.4.

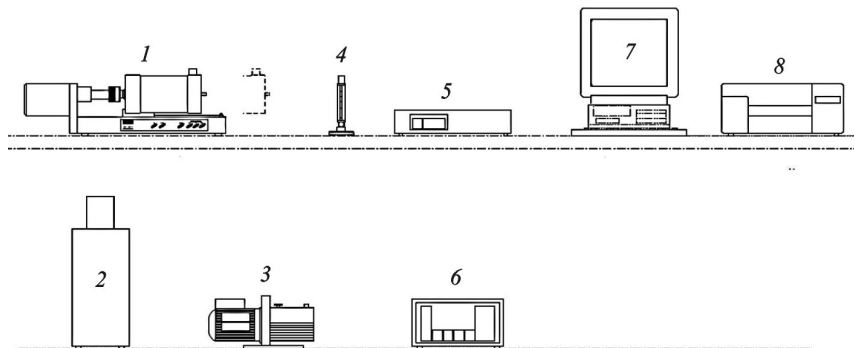


Рис. 3.4. Блок-схема установки DIL 402 С: 1 – измерительный блок дилатометра с печью; 2 – термостат; 3 – вакуумный насос; 4 – шариковый расходомер газов; 5 – система сбора данных; 6 – преобразователь напряжений; 7 – компьютер; 8 – принтер

Измерительный блок установки DIL 402С (рис. 3.5) представляет собой механический дилатометр с горизонтальным расположением образца.

Общее устройство дилатометра показано на рис. 3.6. Для проведения измерений образец помещается в держатель (рис. 3.7), и изменение длины образца при нагреве передается с помощью толкателя, находящегося в контакте с образцом, на емкостной датчик перемещений.

Конструкция датчика перемещений позволяет изменять контактное давление стержня на образец в интервале 15–50 сН.

В стандартных условиях давление составляет 30 сН. Датчик позволяет регистрировать изменение длины образца в пределах $\pm 0,5$ мм или ± 5 мм с разрешением 0,125 или 1,25 нм соответственно. Для снижения температурного дрейфа и обеспечения высокой точности измерений измерительный блок дилатометра термостатируется.

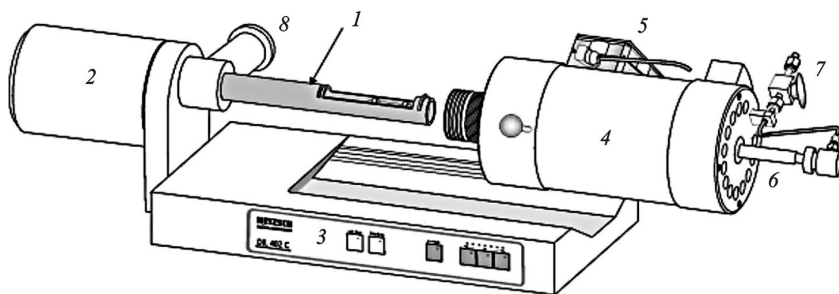


Рис. 3.5. Измерительная часть dilatометра с открытой печью: 1 – трубчатый держатель образца; 2 – измерительный блок; 3 – панель управления; 4 – печь; 5 – вентилятор охлаждения печи; 6 – защитная трубка; 7 – вентиль газовой системы; 8 – фланец для подключения к вакуумной системе

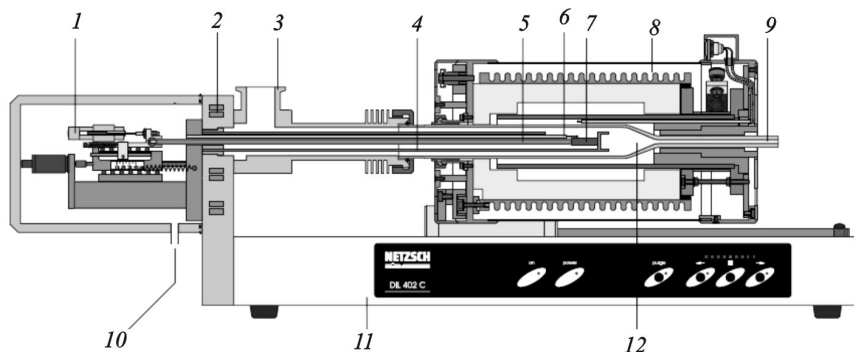


Рис. 3.6. Схема dilatометра DIL 402 C: 1 – индукционный датчик перемещений; 2 – термостатируемая стойка; 3 – фланец вакуумной системы; 4 – держатель образца; 5 – стержневой толкатель; 6 – термопара; 7 – образец; 8 – печь; 9 – выход газа; 10 – вход газа; 11 – панель управления; 12 – защитная трубка

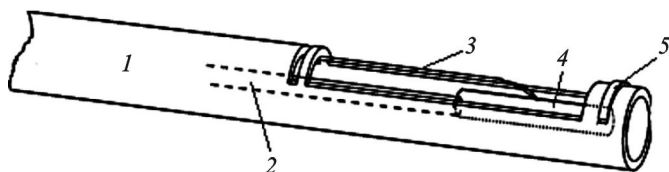


Рис. 3.7. Держатель образца: 1 – трубка держателя; 2 – стержень толкателя; 3 – термопара; 4 – образец; 5 – заглушка

В данной установке используется печь из карбида кремния с воздушным охлаждением, которая обеспечивает температурный диапазон от $T_{\text{комн}}$ до 1600 °С. Для проведения дилатометрических измерений скорость нагрева и охлаждения обычно не превышает 10 град/мин.

Образец для измерений представляет собой цилиндр диаметром до 12 мм и длиной до 50 мм.

Трубка держателя, стержень толкателя и заглушка изготовлены из корунда (Al_2O_3) высокой чистоты. Для этого материала температурные зависимости коэффициентов линейного термического расширения хорошо известны, что позволяет достичь высокой точности измерений. Кроме того, использование корунда обеспечивает возможность работы до высоких температур (1600 °С) и в окислительной атмосфере.

Температура образца при измерении контролируется с помощью платино-платинородиевой термопары, находящейся рядом с образцом.

Дилатометр позволяет проводить измерения в вакууме (до 10^{-2} Па), что обеспечивается форвакуумным насосом, а также в различных газовых атмосферах (как статических, так и динамических) с контролем скорости газового потока с помощью шарикового расходомера.

Работа установки контролируется системой сбора данных и температурного контроля.

Программное обеспечение, работающее под операционной системой Windows®, позволяет задавать все необходимые параметры измерений и проводить обработку полученных данных. Таким образом дилатометр позволяет:

- получить предоставление абсолютных или относительных кривых расширения/сжатия;

- определить температуры начала, конца и пиков эффектов;

- определить температуры перехода стеклования и точки размягчения;

- рассчитать коэффициенты линейного термического расширения: графическое или табличное представление технического и физического коэффициентов;

- проводить анализ стадий спекания;

- прогнозировать режимы спекания с контролируемой скоростью.

Специализированное программное обеспечение с-DTA позволяет наравне с экспериментальными сигналами (изменения длины образца) дополнительно получать информацию о эндотермических и экзотермических процессах без использования дополнительных аппаратных средств.

3.3. Установка для определения температуропроводности

Температуропроводность определяется с помощью установки NETZSCH LFA 427, реализующей метод лазерной вспышки.

В состав LFA 427 входят:

измерительный модуль с печью, держателем образца и ИК-детектором;

контроллер измерительного блока;

лазерная система;

система сбора данных и компьютер.

Основные технические характеристики установки приведены в табл. 3.1.

Конструкция LFA 427 показана на рис. 3.8. Вертикальный измерительный блок состоит из трубчатой SiC печи с максимальной рабочей температурой 1600 °С, находящегося в ней держателя образца с Pt-PtRd термопарой и ИК-детектора. Термопара, находящаяся рядом с образцом, измеряет его абсолютную температуру (от -120 °С до 1600 °С). Азотоохлаждаемый ИК-детектор на основе антимолибдита индия измеряет повышение температуры на тыльной стороне образца. Вся эта система вместе с печью поднимается и опускается с помощью электропривода.

Лазерная система состоит из твердотельного элемента Nd:YAG, который генерирует импульсы с энергией до 40 Дж и длительностью от 0,3 до 1,2 мс и оптоволоконного провода, с помощью которого лазерный импульс направляется на образец. Длина волны излучения находится в инфракрасном диапазоне (1064 нм).

Установка имеет полностью закрытую конструкцию, что исключает выход лазерного излучения вне установки.

Таблица 3.1

Технические характеристики LFA 427

Температурный диапазон	От 25 до 2400 °С
Диапазон измерения температуропроводности	От 0,01 до 1000 мм ² /с
Стандартный размер образца	Толщина – от 0,1 до 6 мм, диаметр – от 6 до 12,7 мм
Держатель образца	Вольфрам (макс. 2400 °С), диаметр – стандарта – 10 мм
Печь	1575 °С – нагревательный элемент из карбида кремния, 2400 °С – вольфрамовый нагревательный элемент с водяным охлаждением
Атмосфера в камере	Вакуум – 10–5 мбар (турбомолекулярный насос); статический/динамический – защитный газ (Ar, He и др.), окислительная атмосфера
Лазер	Nd: YAG (алюмо-иттриевый гранат легированный неодимом), макс. мощность – 40 Дж/импульс, длительность импульса переменная, длина волны – 1064 нм
ИК-детектор	InSb (индий-антимонид) с охлаждением жидким азотом

Вертикальная конструкция измерительного блока позволяет легко обращаться с образцом. При этом образец находится в постоянной стабильной, четко определенной позиции.

В трубчатый держатель из оксида алюминия установлен центрирующий конус (поддержка образца), на который кладется образец, сверху эта конструкция накрывается крышкой из SiC (рис. 3.9). Поддержка образца имеет три выступа, на которых держится образец. Такая конструкция сводит к минимуму контакт между образцом и поддержкой, тем самым снижая потери тепла при нагреве лазерным излучением. Крышка на поддержке образца препятствует

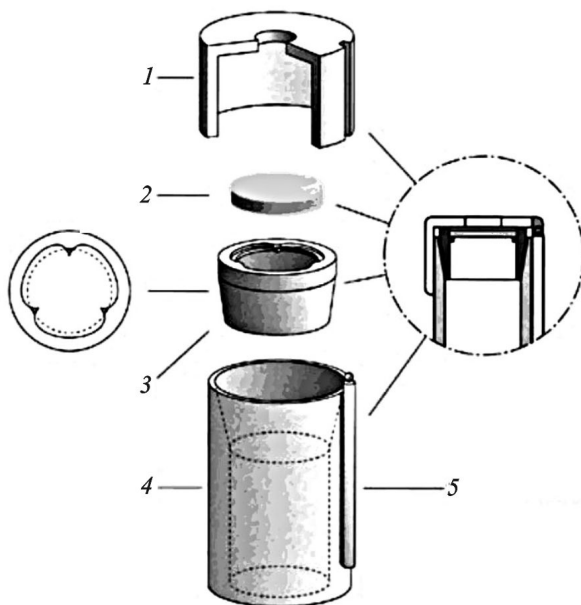


Рис. 3.9. Конструкция держателя образца: 1 – крышка; 2 – образец; 3 – поддержка образца; 4 – трубчатый держатель образца; 5 – термопара образца

Для определения температуропроводности осуществляется запись изменения температуры тыльной поверхности образца (с помощью ИК-детектора) от времени после воздействия теплового импульса, создаваемого лазерным излучением.

На рис. 3.10 показан интерфейс программного обеспечения LFA 427, на котором отображаются форма импульса, кривая нагрева тыльной стороны образца и полученные данные температуропроводности.

Для определения температуропроводности необходимы образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–3 мм, с плоскопараллельными торцевыми поверхностями.

Теплопроводность рассчитывается по полученным температурным зависимостям температуропроводности, теплоемкости, а также используя данные по температурной зависимости плотности, которая рассчитывается на основе данных по термическому расши-

рению. В этом случае температурная зависимость теплопроводности может быть рассчитана на основе следующего выражения:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot r(T) \cdot C_p(T). \quad (3.1)$$

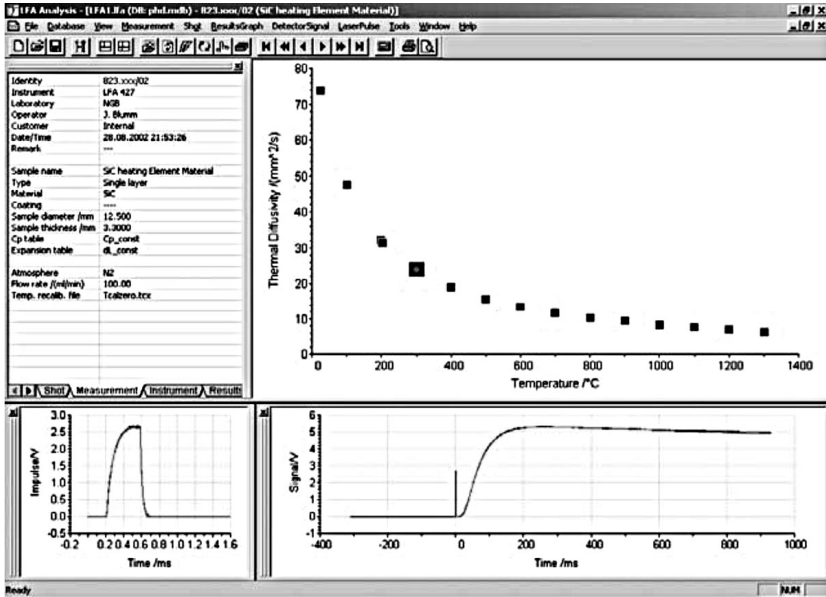


Рис. 3.10. Интерфейс программы для LFA 427

4. Содержание лабораторной работы

Целью данной лабораторной работы является установление температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента линейного термического расширения и температуропроводности, а также расчет по полученным зависимостям коэффициента теплопроводности ядерного топлива на примере диоксида урана.

4.1. Порядок выполнения работы

Работа выполняется на описанных выше установках для определения теплофизических свойств материалов и состоит из трех основных этапов.

1. Измерение теплоемкости диоксида урана.

1.1. Получить у лаборанта образец и подготовить его к исследованию. Обезжирить образец спиртом и тщательно высушить его, измерить массу образца с помощью аналитических весов.

1.2. Ознакомиться с установкой STA 409 CD, схема которой приведена на рис. 3.1.

1.3. Ознакомиться с порядком работы на установке согласно инструкциям.

1.4. Поднять печь установки, извлечь тигель, снять крышку, положить в тигель образец, накрыть тигель крышкой, установить тигель обратно на контактную площадку и опустить печь установки.

1.5. Убедиться, что вентили газовой системы (2, 4, 9 на рис. 3.2) закрыты, включить форвакуумный насос и открыть вакуумный вентиль для откачки рабочего объема.

1.6. Через 10 мин закрыть вакуумный вентиль, открыть вентиль газового баллона, с помощью редуктора выставить давление 0,5 бар.

1.7. Запустить программу для проведения измерений. С помощью программы и электронного расходомера установить расход газа 250 мл/мин (пункт меню «Диагностика» – «MFC-Газы»). Открыть вентиль 2 и заполнить рабочий объем гелием. Контроль процесса заполнения ведется по манометру и газовому расходомеру.

1.8. После заполнения рабочего объема (давление на манометре 0 атм) с помощью управляющей программы перекрыть подачу газа (пункт меню «Диагностика» – «Газы и переключатели»), закрыть

вентиль 2 и провести повторную откачку рабочего объема в течение 10 мин, открыв вакуумный вентиль.

1.9. Закрыть вакуумный вентиль и отключить форвакуумный насос.

1.10. Открыть вентиль 2 и повторно заполнить рабочий объем гелием.

1.11. После заполнения рабочего объема, когда давление на манометре превысит 0,1 бар, открыть вентиль 9 газовой системы, обеспечив тем самым проток газа через рабочий объем. Установить расход газа с помощью управляющей программы (пункт меню «Диагностика» – «MFC-Газы»). Необходимое значение – 70 мл/мин.

1.12. Выбрать файл коррекции (имя файла сообщается лаборантом). Файл коррекции содержит данные по измерению поведения системы с пустыми тиглями в заданных условиях (начальная температура, конечная температура, скорость нагрева, тип и поток защитного газа), что позволяет впоследствии исключить влияние измерительной системы на полученные результаты.

1.13. Выбрать тип измерения образец + коррекция и заполнить необходимые поля сведениями об образце.

1.14. Выбрать файл температурной калибровки (имя файла сообщается лаборантом). Файл температурной калибровки строится для термпары по температурам плавления эталонных веществ в тех же условиях, в которых проводится измерение.

1.15. Проверить температурную программу. Программа должна иметь следующий вид: начальный режим ожидания с температурой 50 °С в течение 15 мин, нагрев до 1550 °С со скоростью 10 град/мин, конечный режим ожидания с температурой 50 °С и скоростью охлаждения не более 20 град/мин. Скорость сбора данных на этапе нагрева не менее 100 точек в минуту.

1.16. Принять температурную программу и задать имя для файла с результатами измерений (имя файла сообщается лаборантом).

1.17. Нажать на кнопку «Запуск измерения».

1.18. После окончания измерений и охлаждения установки до комнатной температуры перекрыть вентиль газовой системы, перекрыть подачу газа (пункт меню «Диагностика» – «Газы и переключатели»), закрыть редуктор и вентиль газового баллона.

2. Измерение коэффициента термического расширения.

2.1. Получить у лаборанта образец и подготовить его к исследованию. Измерить длину образца с помощью микрометра, обезжирить образец спиртом и тщательно высушить его.

2.2. Ознакомиться с установкой DIL 402 C, схема которой приведена на рис. 3.5.

2.3. Ознакомиться с порядком работы на установке согласно инструкциям.

2.4. Отодвинуть печь дилатометра, с помощью клавиш панели управления отвести толкатель в крайнее левое положение, установить образец в держатель и закрыть печь дилатометра.

2.5. Убедиться, что вентиль газовой системы (7 на рис. 3.5) закрыт, включить форвакуумный насос и открыть вакуумный вентиль для откачки рабочего объема.

2.6. Через 10 мин закрыть вакуумный вентиль, открыть вентиль газового баллона, с помощью редуктора выставить давление 0,5 бар и заполнить рабочий объем гелием, нажав кнопку «Purge» на панели управления. Контроль процесса заполнения ведется по манометру и газовому расходомеру.

2.7. После заполнения рабочего объема (давление на манометре 0 атм) перекрыть подачу газа, повторно нажав кнопку «Purge», и провести повторную откачку рабочего объема в течение 10 мин открыв вакуумный вентиль.

2.8. Закрыть вакуумный вентиль и отключить форвакуумный насос.

2.9. Повторно заполнить рабочий объем гелием.

2.10. После заполнения рабочего объема, когда давление на манометре превысит 0,1 бар, открыть вентиль газовой системы, обеспечив тем самым проток газа через рабочий объем. Отрегулировать расход газа с помощью шарикового расходомера. Необходимое значение – 70 мл/мин.

2.11. Запустить программу для проведения измерений.

2.12. Выбрать файл коррекции (имя файла сообщается лаборантом). Файл коррекции содержит данные по измерению эталонного материала (корунд, диаметр 10 мм, длина 25 мм) в заданных условиях (начальная температура, конечная температура, скорость нагрева, тип и поток защитного газа), что позволяет впоследствии

исключить влияние измерительной системы на полученные результаты.

2.13. Выбрать тип измерения образец + коррекция и заполнить необходимые поля сведениями об образце.

2.14. Выбрать файл температурной калибровки (имя файла сообщается лаборантом). Файл температурной калибровки строится для термопары по температурам плавления эталонных веществ в тех же условиях, в которых проводится измерение.

2.15. Проверить температурную программу. Программа должна иметь следующий вид: начальный режим ожидания с температурой 50 °С в течение 15 мин, нагрев до 1550 °С со скоростью 10 град/мин, конечный режим ожидания с температурой 50 °С и скоростью охлаждения не более 20 град/мин. Скорость сбора данных на этапе нагрева не менее 100 точек в минуту.

2.16. Принять температурную программу и задать имя для файла с результатами измерений (имя файла сообщается лаборантом).

2.17. С помощью кнопок диалогового окна подвести толкатель к образцу и удостовериться, что значение изменения длины, регистрируемое датчиком перемещения, близко к нулю.

2.18. Нажать на кнопку «Запуск измерения».

2.19. После окончания измерений и охлаждения установки до комнатной температуры перекрыть вентиль газовой системы, перекрыть подачу газа, закрыть редуктор и вентиль газового баллона.

3. Измерение коэффициента температуропроводности

3.1. Получить у лаборанта образец и подготовить его к исследованию. Обезжирить образец спиртом и тщательно высушить его, измерить диаметр, толщину и массу образца с помощью микрометра и аналитических весов.

3.2. Ознакомиться с установкой LFA 427, схема которой приведена на рис. 3.8.

3.3. Ознакомиться с порядком работы на установке согласно инструкциям.

3.4. Поднять печь.

3.5. Установить образец в держатель, накрыть крышкой и опустить печь.

3.6. Включить форвакуумный насос.

3.7. Медленно открыть вентиль форвакуумного насоса.

3.8. Через 10 мин закрыть вакуумный вентиль, открыть вентиль газового баллона, с помощью редуктора выставить давление 0,5 бар и заполнить рабочий объем гелием, повернув вентиль подачи газа на 90 градусов против часовой стрелки. Контроль процесса заполнения ведется по манометру и газовому расходомеру.

3.9. После заполнения рабочего объема перекрыть поток газа, повернув вентиль подачи газа на 90 градусов по часовой стрелке, и повторить цикл откачка-заполнение.

3.10. После повторного заполнения рабочего объема газом до избыточного давления 0,1 атм, открыть выходной вентиль газовой системы, обеспечив тем самым проток газа через рабочий объем. Выставить на ротаметре поток 50 мл/мин.

3.11. Запустить программу для проведения измерений.

3.12. Выбрать базу данных: «Файл»–«Открыть базу данных».

3.13. Создать новое измерение: «Измерение»–«Создать».

3.14. Во вкладке «Общее» указать код образца, выбрать тип детектора и центрирующий конус.

3.15. Во вкладке «Образец» указать имя образца, его диаметр, толщину, а также его материал и материал покрытия.

3.16. Во вкладке «Начальные условия» указать напряжение лазера и ширину импульса.

3.17. Во вкладке «Температурные сегменты» задать температурную программу, количество импульсов и время между импульсами.

3.18. Далее задать температуру экстренного выключения.

2.20. Нажать на кнопку «Запуск измерения».

2.21. После охлаждения установки перекрыть вентиль подачи газа, закрыть редуктор и вентиль газового баллона.

4.2. Определение теплофизических свойств диоксида урана

Для расчета теплоемкости необходимо:

1. Запустить программу анализа данных, полученных при измерении на установке STA 409 CD.

2. Выбрать в ней пункт меню «Дополнительно» – «Вычисления C_p ».

3. Выбрать таблицу стандартных величин для сапфира.

4. Открыть файл с измерением стандартного материала (сапфира) в условиях, идентичных условиям проведения измерений образца (имя файла сообщается лаборантом).
5. Открыть файл с измерением образца.
6. Выбрать динамический сегмент нагрева.
7. Указать температурный интервал для вычисления теплоемкости (100–1550 °C).
8. Сохранить полученный график.

Для расчета коэффициента линейного термического расширения необходимо:

1. Запустить программу анализа данных, полученных при измерении на dilatометре DIL 402 C.
2. Открыть файл с измерением образца.
3. С помощью пункта меню «Обработка» – «Вычисление физического коэффициента линейного расширения» провести расчет α .
4. Сохранить полученный график.

Для расчета коэффициента температуропроводности необходимо:

1. Запустить программу анализа данных, полученных при измерении на LFA 427.
2. Открыть файл с измерением образца.
3. Сохранить таблицу температуропроводности.

4.3. Представление результатов, их анализ и обработка

Данные измерений температурных зависимостей теплоемкости, коэффициент линейного термического расширения и температуропроводности диоксида урана приводятся в виде графиков. Необходимо провести сравнение полученных данных с литературными, объяснить возможное различие в значениях температуропроводности полученных с помощью разных методов обработки экспериментальных данных и выбрать наиболее подходящий метод обработки для данных в условиях проведения эксперимента.

Таблица, полученная при измерении температуропроводности, дополняется данными по теплоемкости и коэффициенту линейного

термического расширения, полученными из графиков при соответствующих температурах.

С использованием значений α рассчитывается изменение плотности диоксида урана при соответствующих температурах.

Теплопроводность образца при температуре T определяется из соотношения (3.1) и также заносится в результирующую таблицу.

Температурная зависимость теплопроводности представляется в виде графика, на который также наносятся значения, рассчитанные по выражению (1.14). Необходимо объяснить возможные расхождения полученных результатов с литературными данными.

5. Практические навыки, приобретаемые студентами

5.1. Лаборантские приемы

5.1.1. Навыки работы с современной автоматизированной измерительной аппаратурой.

5.1.2. Умение работать с вакуумными установками, средствами получения вакуума, а также газовыми средами.

5.2. Исследовательские элементы

5.2.1. Анализ и сопоставление изменения теплоемкости диоксида урана с температурой.

5.2.2. Анализ и сопоставление изменения коэффициента линейного термического расширения диоксида урана с температурой.

5.2.3. Анализ и сопоставление изменения температуропроводности диоксида урана с температурой.

5.2.4. Выявление температурной зависимости теплопроводности диоксида урана.

6. Форма рабочего журнала

Рабочий журнал (отчет) ведется при выполнении лабораторной работы по следующей форме:

1. Цель работы.
2. Используемые методы, оборудование, образцы.
3. Экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения работы, в виде таблиц и графиков.
4. Анализ результатов. Выводы.

Результирующая таблица

Теплофизические свойства диоксида урана

Температура, К	C_p , Дж/(кг·К)	α , 1/К	ρ , кг/м ³	a , м ² /с	λ , Вт/(м·К)

7. Наглядные пособия, ТСО

Плакаты со схемами установок STA 409 CD, DIL 402 C и масс-спектрометра. Плакат с таблицей совместимости материалов с различными тиглями. Плакат с основными теплофизическими характеристиками элементов периодической системы Менделеева.

8. Вопросы входного контроля

1. Какие фазовые превращения испытывает уран и при каких температурах?

2. Какие типы кристаллических решеток у фаз урана?

3. Как изменяются теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения урана с ростом температуры?

4. Сколько аллотропических превращений испытывает плутоний?

5. Как зависят теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения плутония от температуры?

6. Опишите особенности фазовых превращений в плутонии.

7. Назовите преимущества оксидного ядерного топлива по сравнению с металлическим.

8. Что такое кислородный потенциал оксидного ядерного топлива?

9. От чего зависит коэффициент линейного термического расширения диоксида урана, диоксида плутония и МОХ-топлива?

10. Дайте характеристику температурной зависимости теплоемкости оксидного ядерного топлива.

11. Назовите основные вклады в теплопроводность оксидного ядерного топлива.

12. Что такое тепловое сопротивление?

13. Какие факторы оказывают наибольшее влияние на теплопроводность оксидного ядерного топлива?

14. От каких параметров зависит величина сечения рассеяния фоонов точечными дефектами?

15. Что такое интегральная теплопроводность?

16. Какой тип электрической проводимости у диоксида урана?

17. Приведите сравнение теплофизических свойств карбидного и оксидного ядерного топлива.

18. Как изменяется коэффициент линейного термического расширения монокарбидов урана при присутствии в них вторых фаз?

19. Приведите сравнение теплофизических свойств нитридного и оксидного ядерного топлива.

20. Как влияет введение мононитрида плутония в мононитрид урана на теплофизические свойства?

21. Какие параметры влияют на теплопроводность смешанного нитридного топлива?

9. Контрольные вопросы

1. Из каких блоков состоит установка STA 409 CD «Netzsch», и для чего каждый из них предназначен?

2. Объясните принцип работы термопары.

3. Какие бывают типы термопар, чем они отличаются?

4. Какую скорость нагрева можно задать в установке STA 409 CD «Netzsch»?

5. Из каких блоков состоит установка DIL 402 C «Netzsch», и для чего каждый из них предназначен?

6. Из каких элементов состоит держатель образца DIL 402 C «Netzsch», и как происходит регистрация перемещения образца при нагреве?

7. Из каких блоков состоит установка LFA 427 «Netzsch», и для чего каждый из них предназначен?

8. Из каких элементов состоит держатель образца LFA 427 «Netzsch», и в чем его особенность?

9. Какие размеры образцов необходимы для измерений в установках STA 409 CD, DIL 402 C и LFA 427 «Netzsch»? Какие требования предъявляются к образцам?

10. Напишите формулу расчета теплопроводности из температуропроводности. В чем их физические отличия?

11. В чем заключается метод ДСК?

12. Объясните основные принципы измерения КЛТР.

13. В чем заключается метод лазерной вспышки (метод Паркера)?

14. Расскажите порядок действий при измерении теплоемкости на приборе STA 409 CD «Netzsch».

15. Расскажите порядок действий при измерении коэффициента термического расширения на установке DIL 402 C «Netzsch».

16. Расскажите порядок действий при измерении коэффициента температуропроводности на установке LFA 427 «Netzsch».

17. Что такое коррекция, и как она проводится в установках STA 409 CD, DIL 402 C и LFA 427 «Netzsch»?

Список литературы

1. Физическое материаловедение. Учебник для вузов: В 7 т. / Под общ. ред. Б.А. Калина. Т. 7. Ядерные топливные материалы / В.Г. Баранов, Ю.Г. Годин, А.В. Тенишев, А.В. Хлунов, В.В. Новиков. М.: МИФИ, 2012.

2. Физическое материаловедение. Учебник для вузов: В 7 т. / Под общ. ред. Б.А. Калина. Т. 1. Физика твердого тела/ Г.Н. Елманов, Б.А. Калинин, С.А. Кохтев, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, Е.А. Смирнов, В.И. Стаценко. М.: МИФИ, 2012.

3. Годин Ю.Г., Тенишев А.В. Карбидное ядерное топливо: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2007.

4. Егунов В.П. Введение в термический анализ: Монография. Самара, 1996.

5. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.

6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

7. Харитоновна Е.П. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии: Методическое пособие. МГУ, 2010.

8. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия // Лаборатория химического факультета. М.: МГУ, 2009.

9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров, 1990.

10. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М., 1976.

11. Барышев Г.А., Пручкин В.А. Материаловедение. Тамбов: изд-во ТГТУ, 2008.

12. Хенней Н.В. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.

13. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1973.

14. Петрунин Г.И., Попов В.Г. Теплофизические свойства вещества Земли. Ч. 1. М.: Физический факультет МГУ, 2011.

15. Милосердин Ю.В., Баранов В.М. Высокотемпературные испытания реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1978.

16. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.

17. Амадуни А.Н. Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов. М.: Изд-во стандартов, 1972.

18. Влияние длительности импульса и утечек тепла в импульсном методе измерения температуропроводности / В.Г. Баранов, Ю.Г. Годин, И.Г. Меринов, А.А. Одинцов, А. В. Тенишев // Научная сессия МИФИ–2000: Сб. науч. тр. Т. 8. М.: МИФИ, 2000.

19. Высокотемпературные измерения температуропроводности реакторных материалов методом лазерной вспышки / В.Г. Баранов, А.В. Тенишев, А.В. Лунев, С.А. Покровский, А.В. Хлунов // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 4. С. 291–302.

20. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989.