

УДК 536.20; 536.423

РЕГУЛЯРНЫЕ ПУЛЬСАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ГРАФИТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ДЖОУЛЕВОМ НАГРЕВЕ

© 2024 г. В. П. Полищук*, И. С. Самойлов**, Р. Х. Амиров

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: polistchouk@mail.ru

**E-mail: pulse@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Описаны пульсации температуры, возникавшие после выдержки образцов в атмосфере аргона при температуре около 3 кК, когда для увеличения времени выдержки свыше $\sim 1 \times 10^3$ с возрастание температуры образца компенсировалось ступенчатым уменьшением тока нагрева. Термограммы пульсаций представляли собой последовательность однотипных по форме импульсов длительностью 0.3–1 с; относительная амплитуда пульсаций температуры достигала $\sim 1\%$. Обсуждаются причины возникновения пульсаций.

DOI: 10.31857/S0040364424020149

ВВЕДЕНИЕ

Существование твердофазных превращений в графите при высоких температурах обычно подтверждается результатами анализов, которые выполняются на холодных образцах различными методами после окончания эксперимента. Однако при остывании возможно разрушение образовавшихся фаз, поэтому представляет интерес поиск свидетельств фазовых превращений непосредственно при высокой температуре. Такими свидетельствами могут являться особенности поведения температуры образца во время эксперимента. Данная работа посвящена рассмотрению нетривиальных термограмм, зарегистрированных в течение длительной высокотемпературной выдержки графита.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В экспериментах [1–3] исследовались твердофазные превращения в графите, нагреваемом током в атмосфере аргона. В данных экспериментах ток нагрева ступенчато увеличивался, пока температура образца не достигала 2.7–2.9 кК, после чего ток оставался фиксированным в течение $\sim 10^3$ с. Во время выдержки происходил монотонный рост напряжения на образце и его температуры, объясняемый увеличением удельного сопротивления графита [1–3]. Если температура образца достигала $\cong 3.3$ кК, то он разрушался, и возникал дуговой разряд [4–6]. Поэтому если предполагалось сохранение целостности образца, то после достижения температуры 3.1–3.2 кК

его нагрев в большинстве случаев прекращался. Было также проведено несколько экспериментов с многоступенчатой выдержкой, когда после достижения температуры ~ 3.0 кК ток через образец уменьшался так, чтобы температура образца снизилась на ~ 0.2 кК; после этого выдержка образца продолжалась при новом значении тока. При такой схеме эксперимента было зафиксировано появление пульсаций температуры поверхности образца, имевших регулярный вид. Целью данной работы является анализ характеристик этих пульсаций и возможных механизмов их возникновения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ

Использовалась установка, описанная в работах [1–3]. Образцы изготавливались из стержней спектрального графита, который применяется в электродуговом эталоне яркости. Суммарное содержание примесей в спектральном графите – менее 0.01%, его удельное сопротивление при комнатной температуре $\rho_{e0} = 11$ мкОм, плотность $\rho_d = 1.7$ г/см³. Длина образцов – 80 мм, исходный диаметр стержня – 6 мм. В центральной части образца выполнена проточка диаметром $d_0 \cong 3$ мм и длиной 20 мм. Образцы фиксировались горизонтально в молибденовых держателях, защищавшихся графитовыми экранами от теплового излучения образца.

Эксперименты проводились в вакуумной камере, заполненной аргоном с объемной долей

примесей менее 0.01%. Обсуждаемые эксперименты начались при давлении аргона 49–51 кПа, за время эксперимента давление в камере из-за ее нагрева возрастало на $\cong 5\%$. Для нагрева образцов использовался сетевой источник питания на основе трехфазного выпрямителя с выходным напряжением 380 В и максимальным током 220 А. Величина тока устанавливалась реостатом с водяным охлаждением.

Регистрировались ток I через образец и напряжение на токоподводах. Яркостная температура образца в наиболее горячем месте, находящемся в центре проточки, измерялась пирометром IS-140 на длине волны 0.9 мкм с пространственным и временным разрешениями 0.9 мм и 10 мс соответственно. Погрешность измерений температуры была менее 0.5%. Продольная неоднородность температуры проточки в центральной ее части на длине 10 мм в отсутствии пульсаций и при одноступенчатом нагреве не превышала 5%.

Истинная температура определялась на основании данных [4] о спектральной степени черноты используемого графита. При максимальной температуре образцов, около 3.2 кК, истинная температура T превышала яркостную на 0.15 кК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице приведены условия четырех экспериментов, в которых наблюдались регулярные пульсации температуры. Диаметр проточки образцов d_0 был в диапазоне от 2.98 до 3.28 мм. В таблице указаны: ток в образце, диапазоны изменений температуры и напряжения на образце за время выдержки t_e при фиксированном токе, значения температуры T_i , при которой появля-

лись пульсации. Термограммы возникновения пульсаций в трех экспериментах приведены на рис. 1. На этом рисунке и на последующих по оси абсцисс приведено реальное время, которое отсчитывалось с момента начала регистрации температуры образца пирометром, что происходило после достижения температурой ~ 1.2 кК примерно через 3 мин после начала эксперимента.

В двух экспериментах (№№ 154, 167) выдержка закончилась разрушением образца и возникновением дуги, два других образца (№№ 152, 153) сломались при разборке. Отметим, что если выдержка проводилась при одном значении тока, то образец после эксперимента обычно сохранялся. Если выдержка проводилась в две или три стадии при уменьшающихся значениях тока, то образец при демонтаже разделялся на две части. При многоступенчатой выдержке увеличивалась неоднородность свечения образца: в центральной его части образовывалась более яркая область шириной ~ 5 мм.

Поясним данные таблицы на примере образца № 167. В течение $t_e = 1650$ с образец нагревался током 143 А, за это время температура образца увеличилась с 2.83 до 3.04 кК, а напряжение на нем с 11 до 11.7 В. Затем ток уменьшался до 125 А: за $t_e = 760$ с температура увеличилась с 2.82 до 3.05 кК, при температуре $T_i = 3.02$ кК появились пульсации температуры (рис. 1а). После уменьшения тока до 115 А температура образца снизилась до 2.91 кК. При этом токе за $t_e = 90$ с температура увеличилась до 3.17 кК. Когда ток был снижен до 100 А, температура образца упала до 2.84 кК. За $t_e = 10$ с эта температура увеличилась до 3.1 кК, при этом значении температуры образец разрушился и возникла дуга.

Условия экспериментов, в которых наблюдались пульсации температуры

№ образца	I , А	Время выдержки t_e , с	Температура, кК	Напряжение, В	Температура появления пульсаций T_i , кК	Период пульсаций T_p , с
167	143	1650	2.83–3.04	11.0–11.7	3.02 2.91	0.25–0.4 ~1.5
	125	760	2.91–3.05	10.7		
	115	90	2.91–3.17	9.8		
	100	10	2.84–3.1			
154	168	840	2.91–2.95	10.67–11.33	3.02 2.88	0.3–0.4 ~4
	163	600	2.93–3.01	11.52–11.93		
	137	2210	2.79–3.11	10.85–11.40		
	119	123	2.87–3.1	9.73		
153	155	1430	2.91–3.11	10.16–11.26	3.02 2.82	0.4 ~6
	127	4180	2.77–3.06	9.5–10.0		
	110	130	2.80–2.85	8.66		
152	152	2100	2.88–3.10	9.62–10.44	3.01	0.6–0.8
	125	3280	2.76–3.10	8.95–9.2		

Термограмма пульсаций устанавливалась за 3–10 с (рис. 1). Зависимость температуры от времени можно приближенно представить в виде последовательности однотипных фрагментов, имеющих вид перевернутой буквы W. За период пульсаций T_p здесь принят интервал времени между крайними минимумами температуры, а под относительной амплитудой пульсации A_p — отношение диапазона изменения температуры образца ΔT за ее период к его средней температуре T ($A_p = 100 \times \Delta T/T$). В разных экспериментах на начальной стадии период T_p изменялся в диапа-

зоне от 0.3 до 0.8 с. Минимальный период пульсаций, около 0.3 с, зафиксирован в эксперименте с образцом № 167, в котором длительность выдержки при высокой температуре была примерно вдвое меньше, чем для образцов №№ 152 и 153. В эксперименте с образцом № 152 за 20 с выдержки температура увеличилась с 3.0 до 3.08 кК, при этом период пульсаций уменьшился с 0.7 до 0.4 с. Значения периодов пульсаций на начальной стадии приведены в таблице.

Формирование возникших пульсаций сопровождалось увеличением их амплитуды A_p , которая могла достигать 0.8% (№ 153, рис. 1б). По мере возрастания температуры образца амплитуда пульсаций начинала уменьшаться (№ 152, рис. 1в).

Во всех экспериментах пульсации возникали при температуре около 3.0 кК. За ~ 3 с до возникновения пульсаций фиксировалось увеличение скорости роста температуры образца, что особенно заметно на рис. 1а.

В эксперименте с образцом № 152 ток через образец выключался вскоре после появления пульсаций, в других экспериментах ток уменьшался постепенно. При этом для образца № 167 после уменьшения тока со 125 до 115 А пульсации температуры сохранились (рис. 1а), а для двух других образцов (№№ 153 и 154) исчезли, однако затем они возобновились. В таблице приведены значения периода пульсаций после их повторного появления. Это произошло через ~ 30 с после уменьшения тока, когда температура образца № 153 увеличилась с 2.80 до 2.82 кК, а образца № 154 — с 2.86 до 2.88 кК.

На рис. 2 приведена термограмма возобновившихся пульсаций в эксперименте с образцом № 153. В этом эксперименте амплитуда пульсаций достигала 1.3%. Когда температура образца увеличилась до 2.85 кК, ток был уменьшен до 100 А, что вызвало снижение температуры до 2.67 кК и исчезновение ее пульсаций. При этом токе за ~ 10^2 с температура достигала 2.69 кК, но этого увеличения оказалось недостаточно для возобновления пульсаций. Для сравнения в эксперименте с образцом № 167 пульсации не пропали, когда после уменьшения тока температура образца снизилась до 2.92 кК (рис. 1а).

После возобновления пульсаций заметно изменился их вид и значительно увеличились их период и амплитуда A_p . Для образца № 167 после снижения тока амплитуда A_p увеличилась с 0.3 до 0.6%. По мере роста температуры образца во время выдержки период и амплитуда пульсаций постепенно уменьшались. На рис. 3 приведены три термограммы образца № 167 при токе 115 А. На нижней термограмме углы у перевернутой буквы W выглядят сглаженными, со временем они становятся более острыми. На

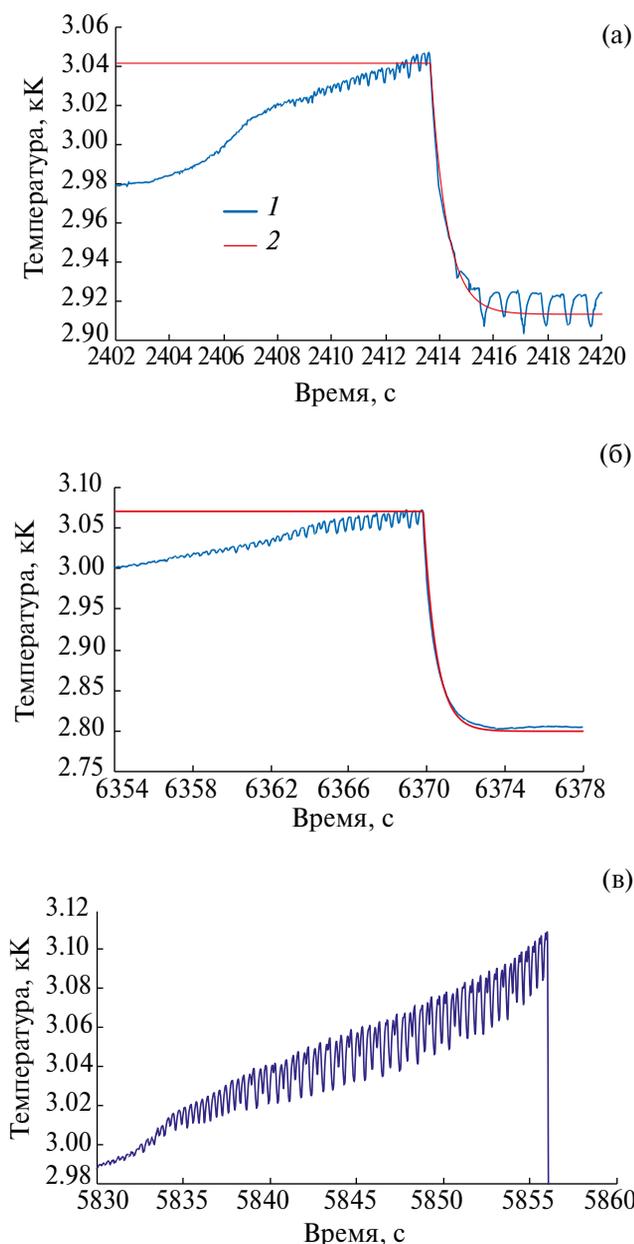


Рис. 1. Возникновение пульсаций температуры (а) для образца № 167: 1 — эксперимент, 2 — аппроксимация (1) при $t_r = 0.6$ с; (б) № 153: 1 — эксперимент, 2 — аппроксимация (1) при $t_r = 0.61$ с; (в) № 152.

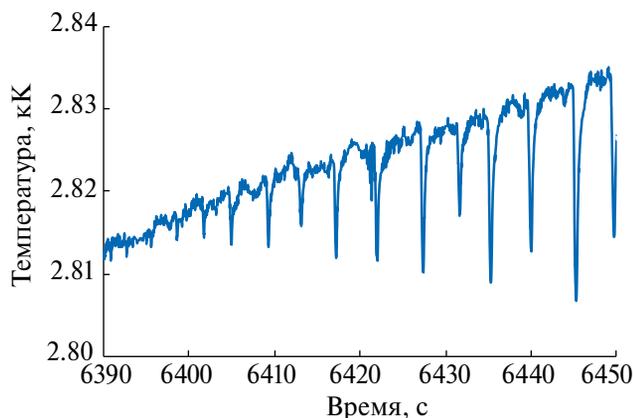


Рис. 2. Возобновление пульсаций при токе 110 А для образца № 153.

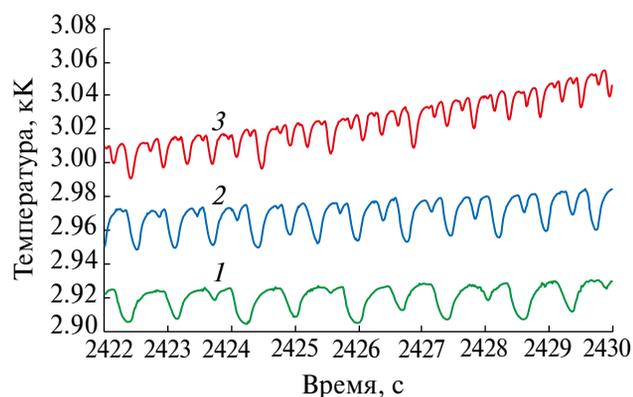


Рис. 3. Термограммы образца № 167 при токе 115 А: 1 – термограммы с реальным временем, 2 – через 56 с, 3 – через 74 с после окончания термограммы 1.

нижней термограмме период пульсаций изменялся в диапазоне от 1.2 до 1.9 с, на верхней термограмме он уменьшался с 0.6 до 0.3 с. По мере увеличения температуры образца также снижалась амплитуда пульсаций. Таким образом, со временем их форма приближалась к исходной (рис. 1а).

На рис. 4 приведена термограмма образца № 167 на заключительной стадии эксперимента. По мере увеличения температуры амплитуда пульсаций уменьшалась и при температуре образца около 3.17 кК они исчезли и больше не появлялись. После снижения тока до 100 А температура образца упала до 2.84 кК, затем за ~7 с она увеличилась до ~3.1 кК. При этой температуре образец разрушался и возникла дуга, горевшая около 2 с. На рис. 5 приведена фотография части образца, которая после возникновения дуги являлась ее анодом. На поверхности видны застывшие полусферические образования размером ~0.2 мм, образование которых может быть связано с появлением жидкого углерода. Другие свидетельства плавления графита при температуре около 3.2 кК приведены в работах [4–6].

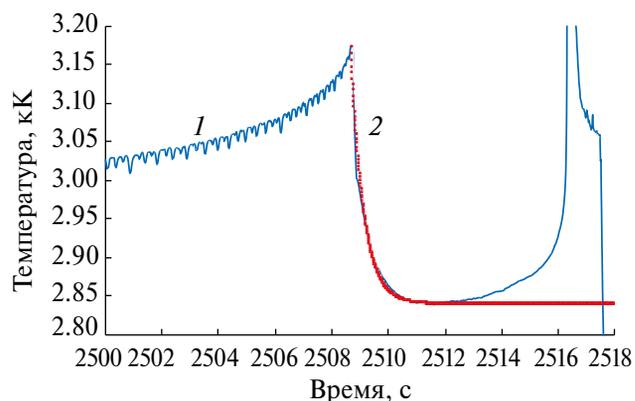


Рис. 4. Термограмма для образца № 167 при уменьшении тока с 115 до 100 А: 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация (1) при $t_r = 0.45$ с.



Рис. 5. Фотография разлома образца № 167 после воздействия дуги.

Для прояснения механизма возникновения пульсаций оценим характерные времена релаксации температуры образца при изменении условий нагрева из экспериментальных термограмм при изменении тока. Зависимость температуры от времени в переходном режиме $T(t)$ имеет вид

$$T(t) = T_2 + (T_1 - T_2) \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right), \quad (1)$$

где T_1 , T_2 – установившиеся значения температуры образца при начальном I_1 и измененном I_2 токе нагрева; t_r – время релаксации, которое определялось из эксперимента. Время релаксации выбиралось так, чтобы минимизировать отличие экспериментальных и рассчитанных значений температуры в течение ~10 с после переключения тока. Начало переходного режима отсчитывалось с того момента, когда температура образца начинала отличаться от температуры T_1 на ~0.03% (или на ~1 К).

На рис. 6 в реальном времени приведена термограмма образца № 153 после увеличения тока со 126 до 152 А. На этом же рисунке приведена термограмма при уменьшении тока со 155 до 127 А. Перед снижением тока образец выдерживался в течение $\sim 1.5 \times 10^3$ с, за это время его температура увеличилась на ~ 0.15 кК. На рис. 6 также приведены аппроксимации экспериментальных данных соотношением (1). Время релаксации t_r при уменьшении и увеличении тока составило 0.83 и 0.85 с соответственно. Значения температуры в переходных режимах, рассчитанные по формуле (1), практически совпадают с результатами измерений. Погрешность определения времени релаксации t_r , по оценкам, не превышала 10%.

На рис. 7 для трех экспериментов приведена зависимость времени релаксации от установившейся температуры. Эти данные получены до появления пульсаций либо после их исчезновения после снижения тока. Отметим, что длительность переключения тока в образце была в ~ 50 раз меньше характерного времени релаксации.

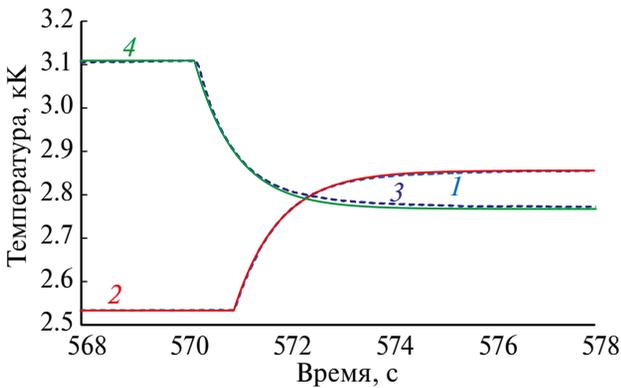


Рис. 6. Термограммы образца № 153 при увеличении (1, 2) и уменьшении тока (3, 4): 1, 3 – эксперимент; 2, 4 – аппроксимация (1).

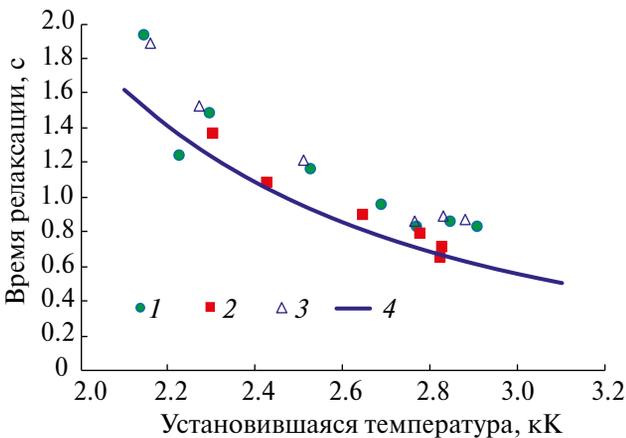


Рис. 7. Зависимости времени релаксации от установившейся температуры образца: 1 – образец № 153, 2 – № 167, 3 – № 152, 4 – расчет по формуле (8).

На фоне «пульсирующей» температуры время ее релаксации при переключении тока заметно уменьшилось по сравнению с данными на рис. 7. Об этом свидетельствуют представленные на рис. 1а (№ 167), 1б (№ 153) и 4 (№ 167) термограммы, рассчитанные по формуле (1) времена релаксации для этих экспериментов составляли соответственно 0.6, 0.61 и 0.45 с. Для этих трех режимов значение установившейся температуры T_2 изменялось в диапазоне от 2.8 кК (рис. 1б) до 2.91 кК (рис. 1а). До возникновения пульсаций при таких значениях температуры T_2 среднее время релаксации составляло около 0.8 с, т.е. на фоне пульсаций время релаксации снизилось как минимум на 30%. Особенно сильно время релаксации уменьшилось перед разрушением образца и возникновением дуги (рис. 4). После прекращения пульсаций время релаксации практически возвращалось к прежним значениям. Однако заметно ухудшилось согласие между измеренными термограммами и их аппроксимациями, рассчитанными по формуле (1). Аппроксимация (1) удовлетворительно описывает изменение температуры образца после прекращения пульсаций только в течение времени $\sim t_r$, затем темп изменения измеренной температуры заметно уменьшался.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Время релаксации. В первом приближении из-за симметрии образца в центре проточки можно пренебречь градиентом температуры вдоль его оси, поэтому распределение температуры $T(r, t)$ по сечению образца после изменения тока находится по уравнению баланса энергии [7]

$$c_p \rho_d \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} + \rho_e j^2. \quad (2)$$

Здесь c_p, λ – теплоемкость и теплопроводность графита; $j = 4I/(\pi d_0^2)$ – плотность тока. Принято, что значение тока в образце с I_1 на I_2 изменялось мгновенно.

Граничное условие на боковой поверхности образца ($r = d_0/2$) имеет вид

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\epsilon_t \sigma_0 T^4, \quad (3)$$

где ϵ_t – степень черноты графита, σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана. Зависимостью свойств графита от температуры пренебрегалось.

Из уравнения (2) и граничного условия (3) следует, что установившиеся значения температуры поверхности образца T_2 и в его центре $T(0)$ находятся по соотношениям

$$T_2 = \left(\frac{4\rho_e I_2^2}{\pi^2 d_0^3 \sigma_0 \epsilon_t} \right)^{0.25} \quad (4)$$

$$T(0) = T_2 + \frac{\rho_e I_2^2}{\pi^2 d_0^2 \lambda}. \quad (5)$$

Значения температуры поверхности образца и на его оси, рассчитанные по формулам (4), (5), определяют установившееся распределение температуры по сечению образца $T_2(r)$ в виде квадратичной параболы. Значения температуры поверхности образца и на его оси, рассчитанные по формулам (4), (5) при токе I_1 , задают начальное условие $T_1(r)$ для уравнения (2).

Сравнительно просто время релаксации t_r находится, если пренебречь перепадом температуры по сечению образца. В этом приближении уравнение (2) принимает вид интегрального баланса энергии

$$\begin{aligned} c_p \rho_d \frac{\pi d_0^2}{4} \dot{T} = \\ = I_2^2 \rho_e \frac{4}{\pi d_0^2} - \varepsilon_r \sigma_0 \pi d_0 T^4. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение (6) в безразмерных переменных $\theta = T/T_2$, $\tau = t/t_0$ принимает вид

$$\dot{\theta} = 1 - \theta^4. \quad (7)$$

Масштаб времени t_0 в уравнении (7) определяется соотношением

$$t_0 = \frac{d_0 c_p \rho_d}{4 \varepsilon_r \sigma_0 T_2^3}.$$

Уравнение (7) интегрируется в квадратурах, но для определения времени релаксации t_r достаточно ограничиться решением линеаризованного уравнения (7) при $t \gg t_0$, когда значение θ стремится к единице. В этом случае для времени релаксации получается соотношение

$$t_r = 0.25 t_0. \quad (8)$$

На рис. 7 приведены значения времени релаксации, рассчитанные по формуле (8). Для теплоемкости графита принималось значение 2.2 кДж/(кг град) [8], для степени черноты $\varepsilon_r = 0.85$ [1], диаметр проточки d_0 у всех образцов считался равным 3.1 мм. Различие между измеренными и рассчитанными значениями времени релаксации – менее 30%, но почти все экспериментальные значения превышают теоретические. По-видимому, это расхождение связано с неоднородностью температуры по сечению образца, которая описывается уравнением (2).

Решение уравнения (2) можно представить в виде суммы установившегося профиля температуры $T_2(r)$ и затухающего слагаемого $U(r, t)$, для которого справедливо уравнение (2) при $j = 0$. Если слагаемое $U(r, t)$ мало по сравнению с $T_2(r)$,

то граничное условие (3) приближенно переходит в граничное условие третьего рода [7]:

$$\lambda \frac{\partial U}{\partial r} = -\alpha U, \quad (9)$$

где коэффициент «теплопередачи» α находится по соотношению ($T_2 = T_2(d_0/2)$)

$$\alpha = 4 \varepsilon_r \sigma_0 T_2^3. \quad (10)$$

Решение уравнения (2) для $U(r, t)$ с граничным условием (9) может быть получено методом разделения переменных [7]:

$$U(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n J_0 \left(\mu_n \frac{2r}{d_0} \right) \exp \left(-\mu_n^2 \frac{4 a_t t}{d_0^2} \right). \quad (11)$$

Здесь a_t – коэффициент температуропроводности графита, $a_t = \lambda/(\rho_d c_p)$; C_n – амплитуды, определяемые из начальных условий, J_0 – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, μ_n – собственные значения, являющиеся корнями уравнения [7]

$$\frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}}. \quad (12)$$

где J_1 – функция Бесселя первого рода первого порядка, Bi – критерий Био [7]:

$$\text{Bi} = \frac{\alpha d_0}{2\lambda}. \quad (13)$$

Из формулы (11) для времени релаксации t_r выводится соотношение

$$t_r = \frac{d_0^2}{4 a_t \mu_1^2}. \quad (14)$$

Из соотношений (10), (12)–(14) следует, что если критерий Био мал ($\text{Bi} < 0.3$), то формула (14) переходит в формулу (8), т. е. время релаксации не зависит от коэффициента теплопроводности λ .

Из приведенных выше соотношений и измененных значений t_r можно оценить коэффициент теплопроводности графита. Погрешность одномерного приближения (2) уменьшается с ростом температуры, так как поток тепла, отводимый из центральной части образца теплопроводностью, пропорционален температуре T_2 , а отводимый тепловым излучением – пропорционален T_2^4 . Поэтому для оценки коэффициента λ использовались режимы на рис. 7, в которых установившееся значение температуры T_2 превышало 2.5 кК. При изменении температуры T_2 в пределах от 2.6 до 2.9 кК полученные значения коэффициента теплопроводности лежат в диапазоне от 6 до 10 Вт/(м К). Погрешность оценки коэффициента теплопроводности оценивается в ~30%. При характерном значении коэффициента теплопроводности $\lambda \approx 8$ Вт/(м К) коэффициент температуропроводности графита $a_t \sim 2 \times 10^{-6}$ м²/с.

Пульсации температуры. Первоначально пульсации возникали при температуре около 3.0 кК, при этом за ~ 3 с до их появления увеличивалась скорость роста температуры образца, что проявилось в дополнительном приращении температуры, составлявшем около 0.3% (таблица). В условиях экспериментов электрическая мощность, выделяющаяся в образце, отводилась в основном тепловым излучением, поэтому перед возникновением пульсаций эта мощность локально увеличилась на $\sim 1\%$. Ускоренный рост температуры свидетельствует о местном увеличении электросопротивления образца, которое может объясняться появлением в нем микротрещин либо образованием углеродных фаз, обладающих низкой электропроводностью. В принципе, возможно сочетание обоих факторов. Регистрируемый рост температуры может быть также связан с изменением спектральной степени черноты образца вследствие твердотельных фазовых превращений углерода.

Упомянутое ранее разрушение образцов при демонтаже может быть связано с появлением микротрещин. Отметим также, что по оценкам, приведенным в работе [9], образцы в условиях рассматриваемых экспериментов подвержены значительным термическим напряжениям. Образованию микротрещин при многостадийном нагреве может также способствовать свойство графита, нагретого до температуры свыше 2.7 кК, сохранять остаточное удлинение при уменьшении температуры [8]. С другой стороны, при температуре около 3 кК улучшается пластичность графита [8], это должно способствовать «залечиванию» дефектов, образовавшихся в образце. Поэтому предположение о связи пульсаций температуры с фазовыми переходами в графите представляется более обоснованным. Косвенным подтверждением существования подобной связи является тот факт, что во всех четырех экспериментах пульсации впервые появлялись при одной и той же температуре.

К моменту возникновения пульсаций значительно возрастало удельное сопротивление образца ρ_e . Относительное увеличение локального сопротивления за все время многоступенчатой выдержки можно оценить по соотношению (4) на основании данных, приведенных в таблице. Из этих оценок следует, что к моменту возникновения пульсаций у всех четырех образцов относительное увеличение локального удельного сопротивления составляло от 70 до 80%. При одноступенчатой выдержке увеличение локального удельного сопротивления было менее 50% [1–3]. Увеличение удельного сопротивления может быть связано с образованием углеродных фаз с низкой электропроводностью. В качестве таких фаз могут рассматриваться карбин и кубический алмаз, на-

личие которых в графитовых образцах после длительной выдержки при температуре около 3.5 кК было обнаружено в работе [10]. В соответствии с фазовой диаграммой углерода, предложенной в [11], графит переходит в карбин при температуре свыше 2.6 кК. Твердофазный переход графит–карбин сопровождается выделением тепла [10].

В экспериментах [1–3] после длительной высокотемпературной выдержки было зафиксировано образование карбина и получены косвенные свидетельства появления алмазной фазы. Отметим, что в данной работе рассматриваются образцы, которые были подвергнуты более «жесткой» высокотемпературной выдержке по сравнению с образцами, исследованными в [1–3]. Поэтому можно ожидать более высокой интенсивности твердофазных превращений в образцах, в которых наблюдались пульсации температуры, особенно с учетом многоступенчатого режима нагрева.

Увеличение удельного электросопротивления также может быть связано с локальным плавлением графита. Температура на оси образца $T(0)$ в момент возникновения первых пульсаций, рассчитанная по формуле (5) при $\lambda \approx 8$ Вт/(м К), составляла ~ 3.4 кК. В экспериментах [4–6] расплав углерода появлялся при температуре поверхности около 3.2 кК.

За характерное время развития пульсаций можно принять половину их периода. Период пульсаций T_p при их первоначальном появлении был около 0.3 с, т. е. примерно вдвое меньше, чем время релаксации t_r при той же температуре образца (рис. 7). За время развития пульсаций пространственный масштаб изменения температуры составляет $l_p \sim (0.5a_r T_p)^{0.5}$. При начальных пульсациях длина l_p равнялась ~ 0.5 мм, т. е. пульсации температуры, возможно, происходили только в приповерхностном слое образца.

Как отмечалось выше, наличие пульсаций снижает время релаксации t_r при уменьшении тока. Это может указывать на протекание в образце твердофазных эндотермических реакций или на появление неоднородностей внутри образца, приводящих к появлению градиента температуры вдоль его оси. Неоднородность по сечению образца, по-видимому, может объяснить отмеченные ранее особенности термограмм при изменении тока, которые проявились после прекращения пульсаций.

Уменьшение тока нагрева приводило к исчезновению пульсаций, если температура образца оказывалась менее 2.9 кК. При более высокой температуре пульсации сохранялись, но их период увеличивался в ~ 5 раз по сравнению с начальным. Соответственно, пространственный масштаб изменения температуры l_p увеличился до ~ 1 мм. При увеличении температуры образца

исчезнувшие пульсации могли появиться вновь, если температура образца достигала ~ 2.85 кК. При температуре образца до 3 кК период пульсаций значительно превосходил время релаксации t_r .

По-видимому, существует аналогия между описанными пульсациями температуры и автоколебаниями параметров в химических и биологических системах. Известно, что автоколебания могут наблюдаться только в открытых системах, поддерживаемых вдали от равновесия потоками энергии или вещества [12]. Это условие возникновения автоколебаний заведомо выполнялось в обсуждаемых экспериментах.

Механизм возникновения пульсаций температуры остается неясным. В качестве рабочей гипотезы можно рассматривать связь пульсаций с неоднородностью образца по сечению, образовавшейся вследствие твердофазных реакций. По мере возрастания температуры образца скорость этих реакций увеличивалась и неоднородность образца сглаживалась, что вызывало уменьшение периода пульсаций и их амплитуды. При уменьшении температуры в результате снижения тока образовавшиеся углеродные фазы частично обратно переходили в графит, степень неоднородности по сечению образца уменьшалась и пульсации пропадали.

По-видимому, математическая модель пульсаций должна включать в себя уравнение баланса энергии (2), в котором следует учесть энергию твердофазных превращений и зависимость теплофизических свойств образца от его фазового состава, а также уравнения, описывающие кинетику твердофазных превращений в графите, включая, возможно, и метастабильные фазы углерода. В настоящее время нет достаточных данных для описания подобной кинетики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулярные пульсации температуры поверхности графитовых образцов возникали после длительной выдержки при температуре около 3.0 кК и неизменном токе нагрева. При изменении тока нагрева образца пульсации регистрировались в диапазоне температур от ~ 2.9 до ~ 3.1 кК. Возникновение пульсаций, по-видимому, связано с наличием внутри образца неоднородностей в виде различных фаз углерода, образовавшихся в результате твердофазных превращений. При температуре до 2.9 кК интенсивность фазовых превращения в графите была мала и образец по сечению являлся гомогенным, а при температуре выше ~ 3.1 кК однородность образца могла быть обеспечена более высокой скоростью фазовых переходов, а также, возможно, появлением

жидкого углерода. При возрастании температуры с ~ 2.9 до ~ 3.1 кК уменьшались период и амплитуда пульсаций, что может быть связано с увеличением однородности образца.

Авторы выражают глубокую признательность В.И. Киселеву за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Эксперименты, представленные в данной работе, проводились при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00056а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита методом Стокс-поляриметрии // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 401.
2. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Препринт № 1–474. М.: ОИВТ РАН, 2004. 35 с.
3. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Лубнин Е.Н., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Часть 2. Препринт № 1–495. М.: ОИВТ РАН, 2007. 37 с.
4. Амиров Р.Х., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в диффузном дуговом разряде // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 680.
5. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в дуговом разряде // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 338.
6. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Кириллин А.В., Киселев В.И. Плавление графита при “низкой” температуре // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 215.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1966. 600 с.
8. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
9. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И. Рост субмиллиметровых сферул на поверхности графита при длительном нагреве // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 565.
10. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931.
11. Whittaker A.G. Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior // Science. 1978. V. 200. P. 763.
12. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Филда Р., Бургера М. М.: Мир, 1988. 720 с.