

相变潜热测量的扫描速率依赖性*

—— RbNO_3 在结构相变中的热耗散

张进修 钟 凡

(物理学系)

摘 要

用差分扫描量热仪(DSC)测量了硝酸铷在380K至460K温度范围内升、降温过程中的三角(α) \rightleftharpoons 立方(β)结构相变。所用的扫描速率为1.25~40K/min。结果表明,升温相变的潜热(吸热)大于降温相变的潜热(放热),其差值 ΔQ (Cal/g)随扫描速率的增大而增大。用结构相变中的热耗散对实验结果进行了解积。因此,可以用本文的方法来研究一级相变过程的不可逆耗散。

关键词 相变, 潜热, DSC, 速率依赖, 热耗散

1 引 言

相变过程的基本热力学量,特别是化学焓的变化和潜热,通常都是用热分析、特别是差分扫描量热仪(DSC)方法来测量的。虽然许多因素(例如扫描速率 T')对所得结果有影响,但一般认为通过仔细的校正可以消除这些影响。最近,Ortin和Planes通过热弹性马氏体相变过程的热分析,对DSC方法测量的潜热提出过校正的方法^[1]。然而,由于所指出的修正方法与比热等的测量结果有关,而且还假设消耗的能量不转化为热量并与 T' 无关,因此所提出的理论不可能广泛应用。

由于一级固态相变过程涉及晶格的重构,因而会导致相变过程的能量耗散,并用相变过程的内耗数据计算出相变过程的耗散函数^[2,3]。但是,这种测量和计算都是间接的,不如相变过程热分析的结果直接和有说服力。因此,本文利用硝酸铷在430K附近的三角-立方转变,用不同的扫描速率于DSC上测量了它在升温和降温过程的相变潜热。所得结果表明,升温潜热(吸热)大于降温潜热(放热),其差值 ΔQ (Cal/g)则随扫描速率的增大而增大。用结构相变过程的耗散对所得结果进行了解积。

2 试样和实验方法

用99.9%的金属铷与蒸馏水反应生成 RbOH ,再滴入 HNO_3 至中性 RbNO_3 溶液,蒸

本文1991年1月2日收到

●中山大学科研基金资助项目

去水份成白色 RbNO_3 结晶态粉末以备DSC测量。另压制成 $30 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 的小片用作X光结构分析。

DSC测量在Perkin-Elmer DSC-ⅡC型仪器上测量。所用的扫描速率为 ± 1.25 , ± 2.5 , ± 5 , ± 10 , ± 20 , $\pm 40 \text{ K/min}$ 。在 N_2 气保护下于 $320 \sim 480 \text{ K}$ 逐个进行DSC升、降温扫描。数据处理在MOP-Videolan半自动图象仪及Apple-Ⅱ微型计算机上完成。

结构分析在日本理学Dmax-ⅢA X射线衍射仪上进行。在室温和 473 K 进行了结构分析。结果表明,室温为三角晶系, 473 K 时为立方晶系(图略)。

为了保证实验的精度,每一个扫描速率都先以钢标样的固/液转变对温度和热焓值进行校正,结果表明其相变热焓值不随扫描速率而变化。每条DSC曲线都利用随机标准程序作峰分析,通过取定上、下限温度,由计算机分析出相变开始温度(Onset)、峰温 T_p 及热量值。每个 T_p 均采用了至少两个试样实验测量的平均值。

选择 RbNO_3 作为试样是因为它在 $320 \sim 480 \text{ K}$ 范围内发生的三角/立方转变也是热分析中用作校正温度和热焓值的一种标样,因此,用它所测得的结果,具有更高的可信度。所得潜热值为 $4.57 \sim 5.13 \text{ Cal/g}$,精度为 $\pm 0.05 \text{ Cal/g}$ 。

3 实验结果

图1(a)和(b)分别给出了 $T = \pm 1.25$, ± 10 , $\pm 40 \text{ K/min}$ 时, RbNO_3 粉末晶体在加热(a)和冷却(b)时的DSC图。图的纵坐标已归一化为单位质量(g)。峰值由小到大大分别对应于 $T = \pm 1.25$, ± 10 和 $\pm 40 \text{ K/min}$ 。由图可见,随着 T 的增大,每克 RbNO_3 在 α/β 转变时所吸收(或放出)的热量与 T 的乘积(峰曲线所包括的面积)随 T 的增大要比 T 本身的变化要快。

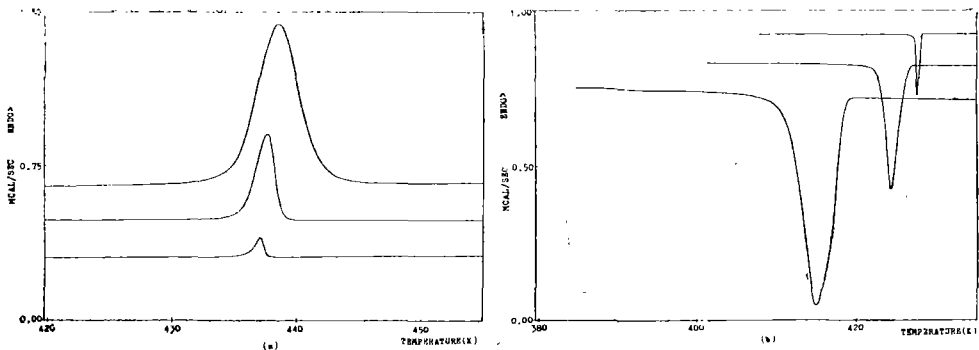


图1 RbNO_3 的DSC曲线,纵坐标已归一化为 1 g

(a)升温, (b)冷却。依峰值的大小,扫描速率分别为 1.25 , 10 和 40 K/min

Fig.1 Typical DSC thermograms, normalized to unit mass, of (a) heating and (b) cooling of RbNO_3 powder. Peaks sequentially from small to large correspond to scanning rate of 1.25 , 10 , 40 K/min respectively

图 2 则给出了不同 \dot{T} 时,每克 $RbNO_3$ 在升温、降温相变循环中所吸收的净热量 ΔQ (以吸热为正)随 \dot{T} 的变化。可见,一个相变热循环的净吸热量 ΔQ 与 \dot{T} 存在取对数后的线性关系,即

$$\Delta Q = A_0 + A\dot{T}^n \tag{1}$$

此处 $A = 0.16 \pm 0.01$, $n = 0.28 \pm 0.04$ 。由于所用的 \dot{T} 不可能太小,所得 A_0 值很小(在测量精度范围可以视为零)。

图 3 给出了 $RbNO_3$ 在升、降温相变时 DSC 曲线峰温之差 ΔT_p (热滞)随 \dot{T} 的变化。可见 $\log \Delta T_p$ 与 $\log \dot{T}$ 亦存在线性关系,即

$$\Delta T_p = B_0 + B\dot{T}^m \tag{2}$$

此处 $B = 8.1 \pm 0.1$, $m = 0.26 \pm 0.02$ 。 B_0 值亦接近于零。

由上述结果可见, $RbNO_3$ 在一个三角 \rightleftharpoons 立方相变的热循环过程中净的吸热值 ΔQ 和热滞 ΔT_p 均随扫描速率 \dot{T} 的上升而增大。

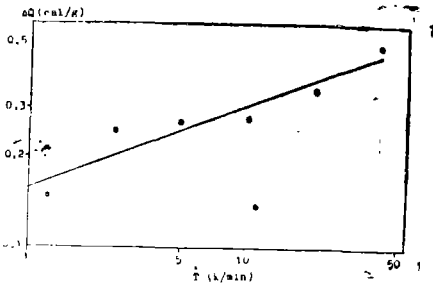


图 2 $RbNO_3$ 在相变热循环中的净吸热值 ΔQ 对 \dot{T} 的依赖关系

Fig.2 Logarithm-logarithm plots of energy dissipations ΔQ vs scanning rate \dot{T}

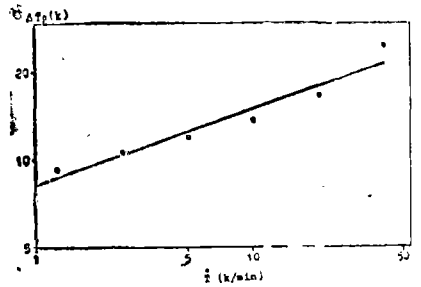


图 3 $RbNO_3$ 的相变热滞 ΔT_p 对 \dot{T} 的依赖关系

Fig.3 Logarithm-logarithm plots of hysteresis ΔT_p vs scanning rate \dot{T}

4 讨论与结论

由于一级固态相变过程中存在两相共存,相变过程是新相和母相的相界朝母相推移、最后使母相全部转变为新相的过程。在相变系统的不同处发生相变的先后(温度的高低)不同,所以相变是在一定的温度范围内完成的,图 1(a)、(b)中的峰曲线就是相变并非同时发生的结果。将图 1 转换成 Gibbs 自由能—温度图 ($G-T$ 图) 即如图 4(a) 所示。其中的 $\alpha-\alpha(\beta-\beta)$ 线表示了 $\alpha(\beta)$ 相的 Gibbs 自由能随 T 的变化。当 $T > T_0$ 时, $G_\beta < G_\alpha$, 所以 β 相更稳定而发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的转变; 而 $T < T_0$ 时, 则发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变。如果热循环从 a 点开始, 相变系统中的某一体积元由 ah'g'e'obb'c'd' 而达到 d' 点, 而另外的一些体积元则由 ah'g'e'obc(d)c'(d')d' 而达到 d' 点。这将问题的分析复杂化。因此, 我们考虑系统中的一个体积元 dv 的转变图。如图 4(b) 所示, 它在一个 AOB CODA 的热循环中于 T^α/β 点由 $\alpha \rightarrow \beta$, 而在 T^β/α 点由 $\beta \rightarrow \alpha$ 。

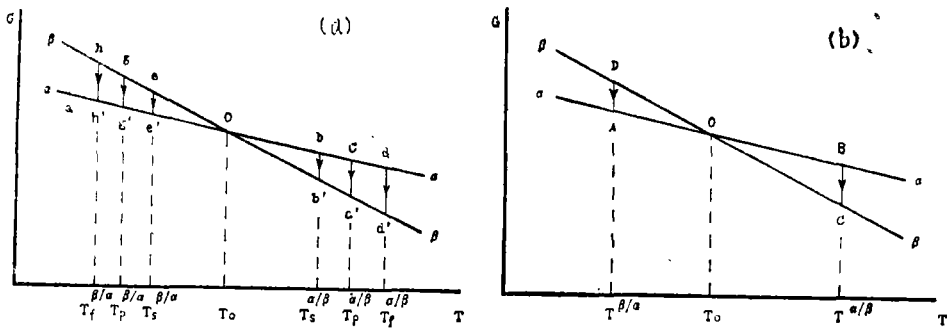


图4 一级固态相变时的G—T示意图

(a)相变系统中各小体积处的转变；(b)体积元中的转变图。

(T_0 表示两相平衡温度。 T_s 和 T_f 分别表示相变开始发生和完成的温度。)

$T^{\alpha/\beta}$, $T^{\beta/\alpha}$ 中的上标则表示相变发生的方向

Fig.4 G-T plots for the first-order transformation system

(a) transformation paths for various volume elements;

(b) transformation path for a volume element

先讨论 $\dot{T} \sim 0$ 、即准静态的情形。按照升温相变潜热(L)的定义，在相变点 $T^{\alpha/\beta}$ 可得

$$L^1 = H_{T_r}^{\beta} - H_{T_r}^{\alpha} = T^{\alpha/\beta} (S_{T_r}^{\beta} - S_{T_r}^{\alpha}) > 0 \quad (3)$$

下标 T_r 表示该量在发生相变时的值。由于高温相的熵 S^{β} 大于低温相的熵 S^{α} ，所以升温相变潜热 $L^1 > 0$ ，即为吸热。

降温至 $T^{\beta/\alpha}$ 点时的相变潜热为

$$L^2 = H_{T_r}^{\alpha} - H_{T_r}^{\beta} = T^{\beta/\alpha} (S_{T_r}^{\alpha} - S_{T_r}^{\beta}) < 0 \quad (4)$$

因此，在一个准静态的热循环A O B C O D A完成时，系统的净吸热量为

$$\Delta Q_0 = L^1 + L^2 = (S_{T_r}^{\beta} - S_{T_r}^{\alpha}) (T^{\alpha/\beta} - T^{\beta/\alpha}) > 0 \quad (5)$$

可见，即使是准静态过程，除非 $T^{\alpha/\beta} = T^{\beta/\alpha}$ ，否则一个完全的相变热循环也将导致净的吸热。

推广以上讨论至图4(b)所代表的实际情形时，除了要进行对各体积元的积分外，还需考虑 α 和 β 相比热的差别及其对温度的依赖关系^[1]。但是，由图1可见，相变前后的基线基本上是水平的，所以，两相比热差在实验精度的范围内可以忽略。因此，(3)~(5)式的结果对该实际相变系统的准静态热循环也是适用的。

本文的DSC实验是以一定的扫描速率 \dot{T} 进行的，因而属于非准静态、亦即不可逆过程。因为一个完全的相变热循环完成之后，不可逆过程将引起熵增 ΔS_i ；因此，实际DSC测量($\dot{T} \neq 0$)的完全相变热循环完成时系统的净吸热量应为

$$\Delta Q = \Delta Q_0 + \Delta Q_i \quad (6)$$

此处不可逆热焓 ΔQ_i 起源于不可逆熵增。 T 越大, 过程的不可逆性越大, 因而不可逆熵增和不可逆热焓 ΔQ_i 也越大。由于 ΔQ_o 是一个准静态过程的吸热, 应与过程速率 T 无关。对比 (1) 式和 (6) 式, 我们有

$$\begin{cases} \Delta Q_o = A_o \\ \Delta Q_i = AT^n \end{cases} \quad (7)$$

由于一级固态相变涉及晶格的重组, 当重组过程以一确定的速度进行时, 它就是一个不可逆过程, 因而会引起熵增和不可逆的热量耗散 (以晶格重组时的格波或声波辐射而耗散)。重组的速度越快, 相变阻力越大, 耗散的能量越多。所以, $\Delta Q_i = AT^n$ 就是固态相变中能量耗散和相变阻力的量度。积累了各种一级相变中速率指数 n 与晶格重组间相互关系的数据, 就可能对一级相变的本质有更深入一步的了解, 因而会有助于建立一级固态相变的统一唯象理论。

此外, 本文结果清楚地表明, 固态相变中的潜热值与变温速率及相变的方向有关。因此, 在用 DSC 方法来测量相变潜热或比较有关的数据时, 必须注意标明扫描速率和相变方向。在本文所测量的 $RbNO_3$ 的潜热数据中, 这种差别可达 10%。而在扩散相变 (例如 AlZn 合金, 待发表的工作) 中, 其差别可达 20% 以上。对于一种精确的热分析方法而言, 这种差别是不能容许的。但是, 对于固-液转变而言, 由于液态是无规相, 所以转变时重组或熔化时的阻力要小得多。因此, 用钢的熔化潜热来校正 DSC 的测量结果时, 在一定的精度下 (例如准确到 (6) 式中 ΔQ_o 的量级) 仍是可行的。

本文的分析表明, 通过相变潜热对扫描速率依赖关系的研究可以将过程中不可逆熵产生定量算出。因此, 本文的方法亦可用于不可逆过程相变热力学的定量研究。

综上所述, 可得如下结论:

(1) 当两相比热差可以忽略时, 一个完全的固态相变热循环中的升温潜热大于降温潜热, 因此将吸收热量并将其耗散掉。

(2) 固态相变过程的潜热和热耗散随变温速率的增大而增大。

(3) 研究相变潜热对速率的依靠关系可提供不可逆过程相变热力学中熵产生的定量测量方法。

感谢化学系罗裕基副教授在制备样品中提供的帮助以及测试中心热分析室协作 DSC 测量。

参 考 文 献

- [1] Ortin J et al., *Acta Met.*, 36(1988), 1873
- [2] 张进修等, 中山大学学报(自然科学版), 29(1990), 2, 1
- [3] 张进修等, 中山大学学报(自然科学版), 29(1990), 3, 43

Scanning-Rate Dependence of Transformation Latent Heat

—Heat Dissipation of Structural Transition in Rubidium Nitrate

Zhang Jinxiu* Zhong Fan

Abstract

By means of differential scanning calorimeter(DSC), several temperature changing rates varying from 1.25 to 40K/min are used for heat measurements in the process of structural phase transition in rubidium nitrate(RbNO_3). Results of the differences in heat energies and peak temperatures between heating and cooling show a power-form dependence upon the scanning rate. This implies the existence of rate-dependent energy dissipations characterizing first-order phase transition. A collection of various kinds of the power exponents would be helpful to further investigation of first-order transition.

Keywords phase transition, latent heat, DSC, scanning rate dependence, heat dissipation

*Department of Physics