

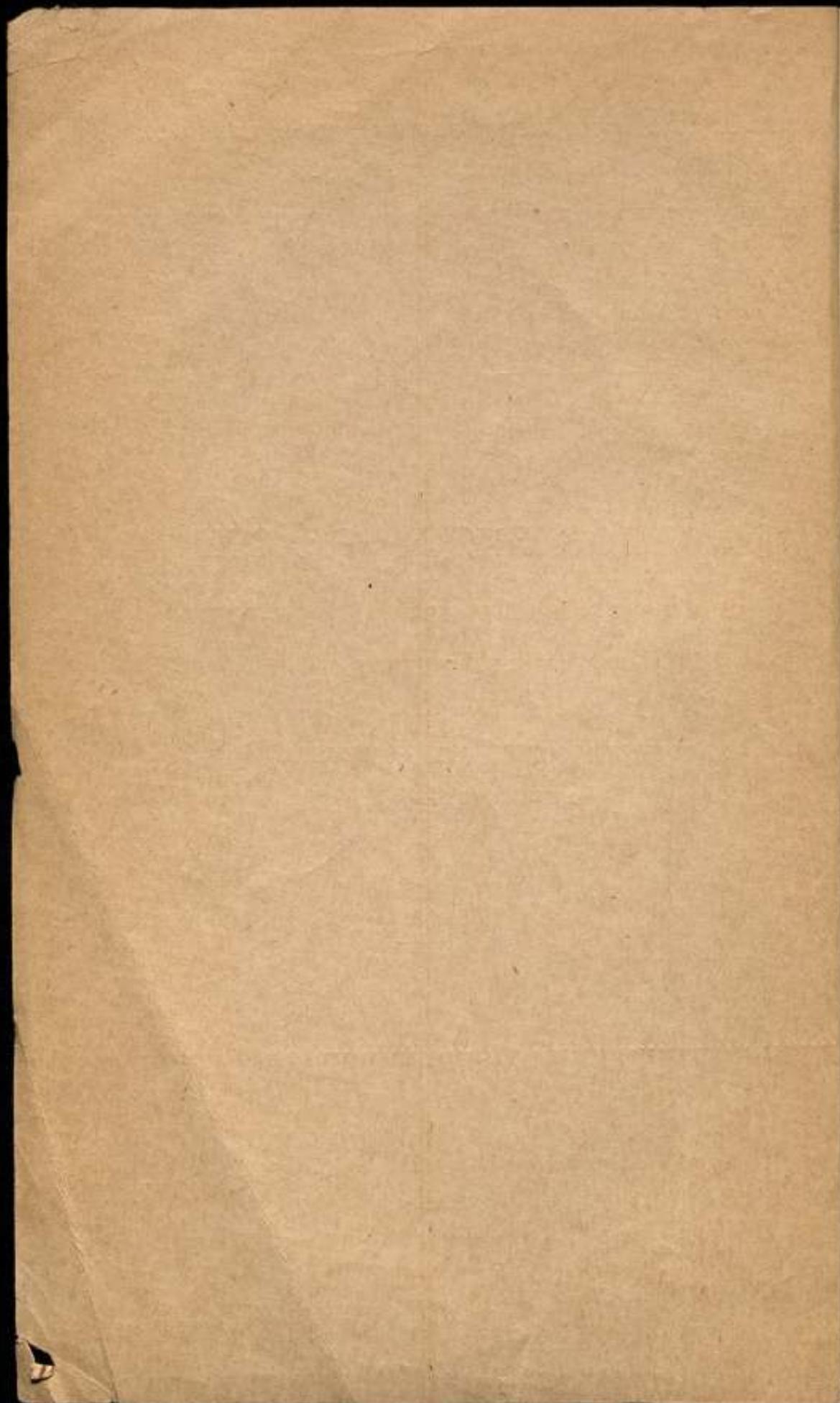
КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ  
ТЕПЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА  
ВЫПУСК 84 (144)





КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА

ВЫПУСК 84 (144)

*Под редакцией*  
к. т. н. **Б. Н. ОЛЕЙНИКА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО КОМИТЕТА СТАНДАРТОВ, МЕР  
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР  
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

1966

ж/35136

Редакционный совет

П. Н. Агалецкий, Н. Н. Александрова, В. О. Арутюнов, С. В. Горбачевич,  
Е. Ф. Долинский, М. К. Жоховский, Л. М. Закс, В. В. Кандыба,  
Л. К. Калк, И. И. Киренков, Д. К. Коллеров, Е. Т. Чернышев,  
К. П. Широков, Е. Г. Шрамков, Б. М. Яновский

№ 13213 2

Ответственный редактор  
д-р техн. наук проф. В. О. АРУТЮНОВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник составлен из трудов научных сотрудников ВНИИМ и Свердловского филиала ВНИИМ. Его содержание можно разделить на две части: первая — объединяет работы в области тепловых измерений, вторая — включает вопросы разработки методов и средств измерения температуры.

Первая часть сборника содержит четыре статьи. В статье К. З. Гомельского впервые в практике тепловых измерений анализируется погрешность измерения энтальпии и теплоемкости методом смещения при градуировке калориметрической системы с помощью образцовых веществ. В этой статье трактовка некоторых вопросов, касающихся влияния погрешностей температурной шкалы на точность калориметрических определений, является спорной, однако все эти вопросы чрезвычайно важны для решения задач точной калориметрии и термометрии. Для специалистов в области термохимии и термометрии представит интерес статья, посвященная рассмотрению принципиальных схем калориметров ВНИИМ для точных определений теплоты сгорания органических веществ. Обсуждение методических особенностей и обоснование выбора параметров калориметрических систем позволят рационально ставить эксперимент и наиболее полно учитывать факторы, влияющие на точность измерений.

Описание конструкции и технологии изготовления пленочных платиновых термометров сопротивления для определения поверхностной плотности теплового потока до  $10^7$  вт/м<sup>2</sup> представит для исследователей интерес при постановке физических экспериментов.

Новые данные приведены в статье, содержащей результаты исследований первого образцового вещества — полиметилметакрилата, введенного в практику теплофизических испытаний для градуировки аппаратуры, предназначенной для измерений коэффициентов тепло- и температуропроводности плоских проводников тепла (пластических масс, теплозащитных материалов).

Вторая часть сборника содержит семь статей по температурным измерениям. В статьях, относящихся к оптической пирометрии, рассматриваются методические вопросы выбора и точного учета спектральных характеристик аппаратуры при высокотемпературных исследованиях. Актуальность этих вопросов определяется стремлением к существенному повышению точности и к повышению верхнего предела точно измеряемых температур. Эти статьи содержат результаты работ, которые проводятся во ВНИИМ под руководством И. И. Киренкова. Последующие статьи сборника посвящены в основном приемам и технике теплового эксперимента при точных температурных и тепловых измерениях. Всем тепловым измерениям вообще присущи значительные эксперименталь-

ные трудности, поэтому для повышения точности измерений и для снижения погрешностей теплового характера необходимо совершенствовать аппаратуру и методику теплового эксперимента. В публикуемых статьях описаны работы по созданию группы нормальных платиновых электродов, которые в соответствии с публикуемым Положением об этих электродах определяют условия обеспечения единства измерений термоэлектродвижущих сил материалов. В других статьях описаны методы стабилизации теплообмена, обеспечения однородности температурного поля и другие способы повышения точности измерений, связанных с тщательным изучением физических процессов, наблюдаемых в используемой аппаратуре. Эти вопросы обсуждаются в статьях, посвященных созданной во ВНИИМ аппаратуре для осуществления прецизионных измерений температуры в соответствии с Положением о Международной практической температурной шкале 1948 г. Редакция 1960 г.

Редактор

О ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМОСТИ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В статье показана возможность замены поверки измерительной аппаратуры калориметрических установок, служащих для определения энтальпии и теплоемкости, градуированием установки в комплекте с помощью образцовых веществ. Рассматриваются источники систематических погрешностей измерений энтальпии и теплоемкости, связанные с неучитываемыми отклонениями МПТШ от термодинамической температурной шкалы.*

Источники погрешностей теплофизических измерений можно подразделить на три большие группы: 1) погрешности, которые вызваны физико-химическими превращениями образцов, присутствием примесей и т. д.; 2) погрешности, связанные в большей степени с техническими средствами для осуществления измерений, т. е. с особенностями измерительной аппаратуры, нестабильностью градуировок приборов, с неоднородностью температурных полей и колебаниями режимов (сюда же можно отнести неточности реализации и передачи шкалы температур и трудности при учете влияния теплообмена); 3) погрешности, связанные с методикой обработки результатов. Так, в методе смешения неуверенности при нахождении теплоемкости вызывается не только погрешностями измерений, но и тем, что неизвестен теоретический вид кривой энтальпии — температура. В литературе нет сколько-нибудь полного анализа факторов, ограничивающих достижимую точность определений энтальпии и теплоемкости.

Пока нет общепринятых способов для проверки степени согласованности результатов, полученных на разных установках. За последние 10—15 лет в большинстве работ, где энтальпию и теплоемкость конденсированных фаз находили калориметрическими методами, указывается, что этим измерениям предшествовали опыты с одним из «образцовых» веществ. При выборе такого вещества ориентируются на какие-нибудь из опубликованных данных, не рассматривая целесообразность выбора. В исследованиях при высоких температурах, обычно проводимых по методу смешения, чаще всего используют результаты излучения  $\alpha$ -модификации окиси алюминия, опубликованные метрологическими организациями. В сообщениях, посвященных образцовым веществам [1—8], нет рекомендации как их употреблять и какую пользу это принесет. Практически экспериментаторы стремятся удостовериться в правильности действия своей установки по результатам опытов с образцовыми веществами. В некоторых случаях используют образцовое вещество и для получения количественных данных, т. е. градуируют калориметр.

О допустимости такой градуировки нет единого мнения. Высказываются опасения, что к погрешности аттестации образцового вещества добавятся другие погрешности и, таким образом, результат будет чрезмерно искажен [9]. Видимо, поэтому к градуировке калориметра по образцовым веществам прибегают в том случае, когда, как в статье [10], не претендуют на высокую точность.

Данное сообщение имеет целью:

а) дать анализ тех возможностей, которые открывает использование образцовых веществ, и обосновать целесообразность градуировки по образцовым веществам всей калориметрической установки (не только калориметра);

б) выяснить причины, в силу которых значения энтальпии и теплоемкости устанавливаются с точностью много хуже той, на которую дает основание рассчитывать точность измерений температуры и энергии.

Обширность задачи побудила ограничиться отдельными аспектами проблемы. В последующих сообщениях будут рассмотрены другие стороны вопроса.

#### Градуировка по образцовому веществу калориметрических установок служащих для измерений энтальпии и теплоемкости

Рассмотрим, как можно проградуировать по образцовому веществу установку для метода смещения, которая включает в себя высокотемпературный термостат с измерителем начальной температуры образца и калориметр. Для определенности, речь будет идти о калориметрах переменной температуры с оболочкой любого типа.

Температуре образца  $t$  соответствует показание измерителя температуры

$$\hat{t} = t + \delta t,$$

где через  $\delta t$  обозначена сумма всех постоянных во времени погрешностей определения температуры образца, происходящих от неточности градуировки измерителя температуры (термометр сопротивления, термомпара, оптический пирометр), от погрешностей электронизмерительной аппаратуры, а также от неоднородности температурного поля печи.

Пусть в калориметр сброшена навеска образцового вещества массой  $m$  и отмечен исправленный на теплообмен подъем температуры  $\Delta R$ . Под  $R$  следует понимать отсчеты по термометру калориметра без перевода в градусы температуры, если шкала термометра линейна. В аттестате на образцовое вещество температуре  $\hat{t}$  отвечает изменение тепло-

содержания навески  $H(\hat{t}) - H(t_k)$ , где  $t_k$  — конечная температура калориметра. Значение градуировочного множителя калориметра нужно принять равным

$$\hat{A} = \frac{H(\hat{t}) - H(t_k)}{\Delta R}. \quad (1)$$

Опыт показывает, что в правильно устроенном калориметре градуировочный множитель мало зависит от количества энергии, вводимой в калориметр. Например, в массивном калориметре с алюминиевым блоком на каждый градус подъема температуры градуировочный множитель возрастает на 0,1% [56]. Поэтому для близких подъемов температур градуировочный множитель можно считать одинаковым. Обычно зависимость множителя от подъема температуры лежит в пределах фактической воспроизводимости [11, 12].

В свою очередь, для навески исследуемого вещества массой  $m_1$ , сброшенной в калориметр при том же показании измерителя температуры, исправленный подъем пусть будет  $\Delta R_1$ , причем он пересчитан на значение конечной температуры  $t_k$ . Тогда изменение энтальпии образца будет

$$\hat{H}_1 = \hat{A}\Delta R_1 = [H(\hat{t}) - H(t_k)] \frac{\Delta R_1}{\Delta R} \quad (2)$$

Вычисленное изменение энтальпии образца мы относим к начальной температуре  $\hat{t}$ , в действительности подъему  $\Delta R_1$  должно отвечать

$$H_1(t) - H_1(t_k) = A\Delta R_1 = [H(t) - H(t_k) - q(t)] \frac{\Delta R_1}{\Delta R} + q_1(t) \quad (3)$$

где  $q_1$  и  $q$  — теплотери навесок.

Так как 
$$H_1(t + \delta t) - H_1(t_k) \approx H_1(t) - H_1(t_k) + m_1 c_1(t) \delta t, \quad (4)$$

то

$$\hat{H}_1 - [H_1(\hat{t}) - H_1(t_k)] \approx [H(\hat{t}) - H(t_k)] \frac{\Delta R_1}{\Delta R} - [H(t) - H(t_k)] \frac{\Delta R_1}{\Delta R} - m_1 c_1 \delta t + q_1 + q \frac{\Delta R_1}{\Delta R} \quad (5)$$

$c_1$ ,  $c$  — значения удельных теплоемкостей соответствующих веществ при температуре  $t$ .

Левая часть уравнения (5) представляет собой разность между найденным и действительным значениями энтальпии при температуре, численно равной  $\hat{t}$ . После преобразований

$$\hat{H}_1 - [H_1(\hat{t}) - H_1(t_k)] \approx \left[ mc \frac{\Delta R_1}{\Delta R} - m_1 c_1 \right] \delta t + q \frac{\Delta R_1}{\Delta R} - q_1$$

Отсюда для относительной ошибки получается оценка

$$\frac{\delta H_1}{H_1} = \left( \frac{c}{h} - \frac{c_1}{h_1} \right) \delta t + \frac{q}{mh} - \frac{q_1}{m_1 h_1} \quad (6)$$

где

$$h = \frac{H_1}{m} \quad \text{и} \quad h_1 = \frac{H_1}{m_1}$$

В уравнении (6)  $H_1(\hat{t})$  в знаменателе заменено на  $H_1(t)$ , что допустимо при небольших  $\delta t$ . Рационально подобрать массы навесок так, чтобы

$$\Delta R_1 = \Delta R, \quad \text{т. е.} \quad m_1 [h_1(t) - h_1(t_k)] = m [h(t) - h(t_k)]. \quad (7)$$

Если выполнено условие (7), то, как легко видеть:

1. Калориметр превращается в компаратор для сравнения теплосодержания образцового и исследуемого веществ и его не нужно отдельно градуировать. Можно предполагать, что различие кривых хода температуры в главном периоде внесет осложнения, так как остаточные погрешности учета теплообмена калориметра в какой-то мере зависят от теплофизических свойств образцов, от положения навесок в ампулах и ампул в калориметре. Погрешности этого рода сопутствуют всем калориметрическим измерениям. Способы устранения их пока не разработаны. Но в данном случае их роль меньше, чем при градуировке калориметра электрическим током.

2. Не нужно отдельно учитывать теплотери при сбрасывании образца в калориметр. Остаточные ошибки, т. е. различие между теплопо-

терями разных веществ, помещенных в одинаковые ампулы, меньше, чем в том случае, когда теплотери учитываются путем опытов с пустыми ампулами. Как пример не вполне удачной попытки учета теплотери можно отметить работу [13], где воспроизводимость измерений едва ли достаточна для решения поставленной задачи.

Уравнение (6) указывает на другие важные достоинства градуировки установки по образцовому веществу. Если приборы калориметрической установки градуированы независимо друг от друга, то частная погрешность, связанная с ошибкой определения температуры образца, будет

$$\frac{\partial_1 H_1}{H_1} \approx \frac{c_1}{h_1} \delta t.$$

На результаты измерения теплосодержания в этом случае влияет погрешность градуировки калориметра. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют ожидать, что для любой пары веществ

$$\left| \frac{c}{h} - \frac{c_1}{h_1} \right| < \frac{c_1}{h_1}.$$

Отношение  $\frac{c_1}{h_1} : \left( \frac{c}{h} - \frac{c_1}{h_1} \right)$ , для любых температур не меньше 4—5, а часто оно равно 10 и более. При этом уравнение (6) указывает возможность уменьшения рассматриваемой погрешности.

Особенно ценно уменьшить влияние систематических погрешностей в области выше 1000°С, где применяют вакуумные печи или создают контролируемую атмосферу, что делает изучение температурных полей особенно трудным.

При температурах выше 1000°С возрастает роль излучения в теплообмене внутри пространства печи. Радиационный теплообмен при этих температурах существенно зависит от наличия в печи образца с подвесом, экранов, диафрагм и т. д. Ввиду этого изучать распределение температур с помощью оптического пирометра, помещая в рабочее пространство предметы, которых не будет при измерениях, нужно с осторожностью. Возражения вызывают и наблюдения поля печи, сделанные с помощью термопар, так как, вообще говоря, рабочий спай обменивается излучением со многими участками печи. Условия теплообмена образца (или ампулы) и спаев термопары неодинаковы. Простой связи между показаниями термопар и температурным полем вблизи образца и в нем самом нет. Поэтому результаты изучения трудно интерпретировать, если только при конструировании печи не предусмотрены специальные приспособления для уравнивания температур спаев и контролируемой зоны. Сама градуировка измерителей температуры в области выше точки золота относительно менее точна и надежна, чем при более низких температурах.

При надлежащем выборе образцового вещества индивидуальная градуировка измерителя температуры в ряде случаев окажется необязательной: нужна стабильность показаний и уверенность в достаточной малости  $\delta t$ . При использовании термопар стандартных типов достаточно принять стандартную зависимость э. д. с. от температуры. Например, допустимое отклонение э. д. с. от таблиц ГОСТ 3044—61 у термопар ПП 1 и ПР 30/6 составляет около 0,3%. В этом случае уравнение (6) дает основания считать, что остаточная погрешность, происходящая от неточности показаний прибора для измерения температуры, будет меньше 0,05% от энтальпии. Дальнейшие общие заключения о подборе образцового вещества и о требуемой степени подобия условий градуировки и измерений получить легко. При выполнении соотношения (7) из урав-

нения (5) вытекает оценка остаточной погрешности определения теплоемкости

$$\delta c_1 = \frac{1}{m_1} \left[ \frac{\partial \hat{H}_1}{\partial \hat{t}} - \frac{\partial H_1}{\partial t} \right] \approx \frac{1}{m_1} \left\{ [mc - m_1 c_1] \frac{d}{dt} \delta t + \left[ m \frac{dc}{dt} - m_1 \frac{dc_1}{dt} \right] \delta t \right\}$$

(учтено, что  $\frac{\hat{dt}}{dt} \approx 1$ ).

Естественно, чем ближе свойства образцового и изучаемого веществ, тем меньше влияние систематических погрешностей. Этот результат следует сравнить с выражением для частной погрешности определения теплоемкости по кривой [5].

$$\delta_1 c_1 = \frac{1}{m_1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \delta_1 H_1 = \frac{1}{m_1} \left[ c_1 \frac{\partial}{\partial t} \delta_1(t) + \frac{dc_1}{dt} \delta_1 t \right].$$

При градуировке установки по образцовому веществу есть возможность снизить влияние систематических погрешностей на значение теплоемкости. Правда, чтобы подобрать наилучшим образом навески, требуются некоторые сведения о свойствах изучаемого вещества. Эта операция облегчается тем, что нередко возможны расчетные оценки теплоемкости с приближением порядка 10% [14].

Другое заключение касается требуемой степени совпадения условий градуировки и опыта. Пусть градуировка проведена при начальной температуре навески  $\hat{t}$ , которой отвечает  $\hat{t} = t + \delta t$  (показание измерителя температуры), а опыт с изучаемым веществом сделан при температуре

$t_1$ , соответствующей показанию  $\hat{t}_1$ . Допустим, что  $\hat{t}_1 - \hat{t} = \delta t$ , и пусть подъемы температуры одинаковы. Тогда оценка относительной ошибки после аналогичных преобразований (если близки теплотери во время сбрасывания) примет вид

$$\frac{\delta H_1}{H_1} \approx \left( \frac{c}{h} - \frac{c_1}{h_1} \right) \delta t = \frac{dc_1}{dt} (t_1 - t) \frac{\delta t}{h_1}.$$

При температурах выше 1000°С произведение  $\frac{1}{h_1} \cdot \frac{dc_1}{dt}$ , как можно заключить из имеющихся данных, по порядку величины близко к  $10^{-6}$  град<sup>-2</sup>. Ясно, что если обеспечено достаточное постоянство  $\delta t$ , небольшое несовпадение начальных температур не внесет существенной ошибки. Градуировка по образцовому веществу должна сводиться к определению  $A$  в каждой температурной точке для нескольких масс навесок образцового вещества. Значения градуировочного множителя, соответствующие подъемам температуры для опытов с исследуемым веществом, находят интерполяцией. В конечном счете, оказывается, что нет необходимости отдельно градуировать все входящие в установку измерительные приборы и меры: измеритель температуры образца со вторичными устройствами, калориметр с термометром, электроаппаратуру и т. д. Мы полагаем, что можно упростить и изучение температурного поля высокотемпературного термостата. Чтобы точность результатов при этом не снизилась, по нашему мнению, достаточно устранить грубые нарушения однородности в зоне нагрева образца и поддерживать одинаковый режим при градуировке и опытах.

Важно, что улучшается согласованность результатов, получаемых на разных установках, и облегчается оценка их точности. Точность результатов, если достаточно малы переменные погрешности, будет почти

равна точности аттестации образцового вещества. Пересчеты к выбранной конечной температуре калориметра и другие малые поправки такого же типа не вносят заметных ошибок. С чисто практической точки зрения очень полезно исключение необходимости электрической градуировки калориметра, при которой наибольшие затруднения вызывает точное измерение времени пропускания тока. Если градуировать установки по образцовому веществу, то станут реально осуществимы периодический пересмотр и уточнения справочных данных. Необходимость в пересмотрах возникает при внесении изменений в температурные шкалы и по мере совершенствования техники измерений.

Практические детали описанного метода поверки калориметрической установки надлежит еще разрабатывать применительно к конкретным типам и условиям измерений. Сказанное выше следует рассматривать, прежде всего, как попытку доказать важность создания отдельной поверочной схемы в рассматриваемой отрасли техники измерений. Возможно, что у этой схемы связь с поверочными схемами для приборов, измеряющих температуру, время и энергию, нужна только на высшей ступени — при аттестации образцовых веществ.

#### Факторы, влияющие на точность определения энтальпии и теплоемкости

Ниже в общих чертах рассматриваются некоторые из основных источников систематических погрешностей определения энтальпии и теплоемкости веществ в конденсированных фазах. Далеко не все они настолько изучены, чтобы допускать правдоподобные числовые оценки. В силу зависимости энтальпии и теплоемкости от температуры точность их связана с той температурной шкалой, к которой относят их значения, и от способов экспериментальной реализации и передачи шкалы. Прямой физический смысл имеют величины, выраженные в термодинамической шкале. До самого последнего времени считалось, что разница между градусом практической и термодинамической шкал не заслуживает внимания при высокотемпературных тепловых измерениях. Возникновению этого мнения способствовало отсутствие в течение длительного времени газотермометрических измерений. Точные работы с газовыми термометрами возобновлены сравнительно недавно. Практика показала, что различие шкал выражается не малыми долями градуса, как полагали, а доходит до 1,5 град при точке золота, и что связь практической и термодинамической шкал непростая. Во всех опубликованных работах, включая справочные издания, различие между шкалами в расчет не принималось. При высоких температурах практическая шкала фактически отождествлялась с термодинамической. Это влекло за собой погрешности в определении термодинамических величин при аттестации образцовых веществ и других абсолютных измерениях. Применительно к значениям теплоемкости и энтальпии оценки погрешности получить легче, чем для других термодинамических функций.

В результате эксперимента (методом смешения или непосредственным нагревом) получают теплоемкость по МПТШ, т. е.

$$\hat{C}_p(T_{\text{меж}}) = \frac{\partial H(T_{\text{меж}})}{\partial T_{\text{меж}}}$$

Теплоемкость по термодинамической шкале температур связана с энтальпией соотношением

$$C_p(T_{\text{терм}}) = \frac{\partial H(T_{\text{терм}})}{\partial T_{\text{терм}}}$$

Неучитываемое различие между  $\hat{C}_p$  и  $C_p$  служит источником погрешностей, которые можно оценить путем следующих рассуждений. Из уравнения

$$C_p(T_{\text{терм}}) = \frac{\partial H(T_{\text{терм}})}{\partial T_{\text{терм}}} = \frac{\partial H(T_{\text{межл}})}{\partial T_{\text{межл}}} \cdot \frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}}$$

следует, что

$$C_p(T_{\text{терм}}) = \hat{C}_p(T_{\text{межл}}) \frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}} = \left[ \hat{C}_p(T_{\text{терм}}) + (T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}}) \frac{d\hat{C}_p}{dT_{\text{межл}}} + \dots \right] \frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}} \quad (8)$$

Затем, раскрывая скобки и отбрасывая члены второго порядка малости, приводим это уравнение к виду

$$C_p(T_{\text{терм}}) = \hat{C}_p(T_{\text{терм}}) \frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}} + \frac{d\hat{C}_p}{dT_{\text{межл}}} (T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}}) \quad (9)$$

Как следует из формулы (9), неучитываемое различие шкал служит источником погрешностей двух видов. Погрешность, которую можно назвать «ошибкой отнесения», оценивается просто. Она вызвана неточным сопоставлением значений теплоемкости и температуры

$$\delta_2 C_p = \frac{d\hat{C}_p}{dT_{\text{межл}}} (T_{\text{терм}} - T_{\text{межл}})$$

Величина  $\delta_2 C_p$  небольшая, что видно на примере корунда. По имеющимся сведениям [3,5] для корунда

$$\frac{1}{\hat{C}_p} \frac{d\hat{C}_p}{dT_{\text{межл}}} < 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$$

На термоэлектрическом участке МПТШ [15]

$$0,1 \leq T_{\text{терм}} - T_{\text{межл}} \leq 1,6,$$

поэтому

$$\frac{\delta_2 C_p}{C_p} \leq 4 \cdot 10^{-4}$$

Гораздо важнее погрешность, вызванная несовпадением величины градуса, т. е. тем, что

$$\frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}} \neq 1.$$

Экспериментаторами и составителями справочников до настоящего времени эта погрешность не учитывается.

Не приходится значения и другому факту: разность  $T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}}$  не только непостоянна, но нет оснований ожидать, что переход через стыки трех основных участков МПТШ совершится гладко. Строго говоря, теплоемкость по МПТШ при температурах, отвечающих стыкам, не определена, хотя по термодинамической шкале в этих точках теплоемкость существует.

Для дальнейшего уравнению (9) удобно придать вид

$$\frac{C_p(T_{\text{терм}}) - \hat{C}_p(T_{\text{терм}})}{\hat{C}_p(T_{\text{терм}})} \approx \frac{d}{dT_{\text{межл}}} (T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}}) + \frac{1}{C_p} \cdot \frac{d\hat{C}_p}{dT_{\text{межл}}} (T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}}).$$

Оба слагаемых в правой части для твердых тел имеют одинаковый знак, поэтому погрешность отнесения не компенсирует различия в значениях градуса. Это утверждение базируется на следующих экспериментально установленных фактах:

а)  $T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}} < 0$  и  $\frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}} < 1$  при  $T > 273^\circ\text{K}$ ;

б) в температурных интервалах, не содержащих фазовых переходов, теплоемкость твердых тел возрастает с температурой.

В работах [15, 16] имеются данные, на основе которых вероятные значения  $dT_{\text{межл}}/dT_{\text{терм}}$  представляются следующей таблицей, полученной путем численного дифференцирования:

$T^\circ\text{K}$	$\frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}}$	$T^\circ\text{K}$	$\frac{dT_{\text{межл}}}{dT_{\text{терм}}}$
550	0,9994	1140	0,9982
640	1,0000	1285	0,9968
800	0,9996	1354	0,9976
977	0,9957	1423	0,9975

Конечно, числа, приведенные в таблице, следует рассматривать как грубо ориентировочные. Но они дают основания ожидать, что суммарная погрешность в теплоемкости может достигать 0,5%. Для энтальпии играет роль одна погрешность отнесения.

$$\frac{\partial_2 H}{H} = \frac{H(T_{\text{терм}}) - H(T_{\text{межл}})}{H(T_{\text{межл}}) - H(T_0)} \approx \frac{C_p}{H} (T_{\text{терм}} - T_{\text{межл}}).$$

Численно погрешность в значении энтальпии при точке золота составляет 0,1%. Если будет достигнуто международное соглашение о принятии единой кривой отклонений МПТШ от термодинамической [17], появится, хотя бы принципиальная, возможность вводить поправки в значения энтальпии и теплоемкости. К сожалению, публикаций об исследованиях, где ставилась цель сравнить значения градуса обеих шкал, нет, поэтому рассмотрение вопроса о разрывах на кривой

$$\hat{C}_p(T_{\text{межл}}) = \frac{dH(T_{\text{межл}})}{dT_{\text{межл}}}$$

по необходимости носит предварительный характер.

Некоторое представление о вероятной величине скачка для стыка участка платинового термометра сопротивления с термоэлектрической частью шкалы позволяет составить статья Мозера и Ральфса [16]. На оптическом участке связь термодинамической шкалы с практической описывается уравнением

$$T_{\text{межл}} - T_{\text{терм}} = \frac{T_0 T_0'}{T_0^2} \cdot T_{\text{терм}}^2 + \frac{T_{\text{межл}} - T_0}{T_0} \cdot \frac{c_2 - c_2'}{c_2} T_{\text{терм}},$$

где  $T_0$  — термодинамическая температура затвердевания золота;

$T_0'$  — значение температуры затвердевания золота, принятое при построении МПТШ;

$c_2$  — вторая постоянная формулы Планка;

$c_2'$  — значение этой постоянной, принятое при построении МПТШ.

Видимо, скачки доходят до 0,2—0,3% от теплоемкости.

Кроме погрешностей, возникших в результате несовпадения практической и термодинамической шкал, нужно отметить еще ряд погрешностей, влияющих на результаты не непосредственно, а через градуировку рабочих измерителей температуры, но связанных с теми же источниками. Погрешности этого вида проявляют себя по-разному в зависимости от метода измерений и способов обработки результатов.

Применительно к определениям по методу смешения следует указать, что температура в области 300 ÷ 1500°С чаще всего измеряется термопарой, которой дана одна градуировочная кривая на весь температурный интервал. В силу этого изломы на стыках МПТШ, о которых шла речь, оказываются замаскированными и не приводят к разрывам измеренной кривой теплоемкости. Разумеется, что точность измерения теплоемкости на самом деле не улучшится. В частности, получающиеся сглаживание и «усреднение» значения градуса зависят от индивидуальных свойств термопар и от выбора способа интерполяции э. д. с. Устранить возникающую при этом неопределенность не удастся. Даже в случае термопары типа ПП-1 недостает необходимых сведений о функциональной зависимости т.э.д.с. от термодинамической температуры, а для термопары типа ПР-30/Б и термопар из благородных металлов точных данных практически нет. Неизвестно, в какой степени рассматриваемые факторы влияют на расхождение результатов, получаемых с разными измерителями температуры. Целесообразно считать, в виде первого приближения, что ими может быть вызвано расхождение порядка удвоенного значения указанных выше величин, т. е. до 1% для теплоемкости и 0,2—0,3% для энтальпии.

В предыдущих рассуждениях не затрагивались погрешности, порожденные накоплением ошибок в процессе градуировки приборов для измерения температуры, изменением самой градуировки при эксплуатации и т. д. Учет влияния таких ошибок требует рассмотрения точности измерения температуры в конкретных условиях приборами многих типов. Вблизи 1673°К на градуировочной кривой визуального оптического пиromanометра очень вероятно существование особой точки, связанной с введением поглощающего стекла. Практически при градуировке в ряде случаев отступают от предписаний МПТШ, например, термопары 1-го ряда градуируются в системе реперных точек Zn, Sb, Cu вместо Sb, Ag, Au и т. д. Это отступление может явиться источником ошибок.

Довольно сложен вопрос о стабильности термопар. В частности, есть работы [19], авторы которых относят очень большие изменения градуировки термопар из металлов платиновой группы за счет присутствия всего лишь 0,2% Fe в керамической арматуре. В ряде случаев ошибки возникают из-за пренебрежения кинетикой термических превращений в образцах или контейнерах. Примеры работ, результаты которых искажены сильнее, чем допустимо для целей, поставленных их авторами, приведены в статье [20]. В частности, в ней указывается, что рекомендованные НБЭ значения теплоемкости корунда содержат погрешность, доходящую, может быть, до 0,3%, и вызванную существованием термического превращения в нихrome, из которого готовились ампулы. Для ампул из более сложных сплавов, вроде жаропрочных сталей, погрешности аналогичного происхождения предположительно составляют 5%.

Основная часть из рассмотренных факторов оказывается и в статических и в динамических методах. Существуют специфические источники неопределенности в значениях теплоемкости, заслуживающие особого

изучения. К ним относятся: в методе смешения — известная произвольность эмпирического интерполяционного уравнения, в методах непосредственного нагрева, в частности, в адиабатическом калориметре, неизбежна неоднородность полей температуры на граничных поверхностях. Последний фактор уже рассматривался в работе [21].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ginnings D. C., Corruccini R. I. *J Res. N. B. S.* v. 38, N 6, 1947, p. 593.
2. Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Теплосодержание  $\alpha$  — модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах, *ЖФХ*, т. XXIX, № 6, 1955, стр. 1105.
3. Ginnings D. C., Furukawa G. F. *J. Am. Chem. Soc.* v. 75, N 5, 1953, p. 522. Furukawa G. T., Douglas T. B., Mc-Koskey R. L. and Ginnings D. C., *G. Res. NBS*, v. 57, N 2, 1956, p. 67.
4. Гомельский К. З., Энтальпия корунда в интервале температур от 100°C до 900°C, *ЖФХ*, т. XXXI, № 8, 1958, стр. 1859.
5. Гомельский К. З., Иштунова Н. Я., Лугинина В. Ф., а) Исследование образцовых веществ для высокотемпературной калориметрии, Труды Института Комитета стандартов, вып. 71(131), 1963; б) Установка для аттестации образцовых веществ для высокотемпературной калориметрии. Там же.
6. *Chemical and Eng. News*, v. 27, N 39, 1949, p. 2772.
7. Образцовые вещества в калориметрии, «Измерительная техника», № 9, 1962 (без автора).
8. Олейник Б. Н., О единстве измерений энтальпии (теплоемкости) и теплопроводности твердых тел, *Теплофизика высоких температур*, т. 2, № 1, 1964, стр. 109.
9. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф., *Термохимия*, ч. 1, изд. МГУ, 1964.
10. Вертман А. А. и Макарова С. Н., Адиабатический калориметр для определения теплоемкости расплавов, «Заводская лаборатория», т. XXX, № 9, 1964, стр. 1191.
11. Кириллин В. А., Шендлин А. Е., Чеховский В. Я., Экспериментальное определение энтальпии корунда ( $Al_2O_3$ ) при температурах от 500°C до 2000°C, *Инженерно-физический журнал*, т. IV, № 2, 1961, стр. 3.
12. Соколов В. А., Банашек Е. И., Рубничих С. М., Энтальпия корунда в интервале 673°—1330° K, *Журнал неорганической химии*, т. VIII, № 9, 1963, стр. 2017.
13. Kandall W. B., Orr R. L., and Hultgren Ralph, *J. Chem. and Eng. Data*, v. 7, N 4, 1962, p. 516.
14. Кубашевский О. и Эванс Э., *Термохимия в металлургии*, ИЛ, 1954.
15. Procès-Verbaux des seances, Comité International des Poids, et Mesures, Comité Consultatif de Thermometrie, 6 session, 1962.
16. Moser H. et Rahlfs P., Procès-verbaux des seances, Comité International des Poids et Mesures, f. 26A, 1958, p. 8.
17. Орлова М. П., Сессия рабочих групп консультативного комитета по термометрии, «Измерительная техника», № 2, 1964.
18. NBS, *Mise. Publ.* 1963, p. 253.
19. Walker B. E., Ewing C. T., and Miller R. R., *Rev. Se. Inst.*, v. 33, N 10, 1962, p. 1029.
20. Ginnings D. C., *J. Phys. Chem.*, v. 67, N 9, 1963, p. 1917.
21. West E. D., *J. Res. NBS*, v. 67A, N 4, 1963, p. 331.

## КАЛОРИМЕТРЫ ВНИИМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*Рассмотрены созданные во ВНИИМ калориметры для определений удельной теплоты сгорания органических веществ и требования к конструкциям таких калориметров. Описаны два калориметра, типов В-04 и В-06, погрешность измерения на которых равна  $\pm 0,02-0,03\%$ .*

В период ускоренного развития химической промышленности возникает острая необходимость во всестороннем исследовании новых материалов и веществ. Одним из важнейших методов их исследования является определение тепловых эффектов, сопровождающих физико-химические процессы (сгорание вещества, синтез, распад, растворение и т. п.).

Во ВНИИМ в течение последних пяти лет проводилась работа по созданию аппаратуры для определения теплоты сгорания химических продуктов и топлива. Работа велась в двух направлениях с целью:

1) создать образцовую аппаратуру для градуировки и поверки рабочих калориметров и приборы для точных измерений с погрешностью порядка  $\pm 0,02 \div \pm 0,03\%$ ;

2) разработать рабочие приборы обычной точности, характеризующиеся погрешностью  $\pm 0,1\%$ .

В результате было создано несколько типов калориметров, различающихся по точности измерений и по конструкции. Калориметры могут быть приспособлены для определения теплоты химических реакций, адсорбции, испарения и т. д.

В статье дается обоснование выбора принципиальной схемы калориметров для определения теплоты сгорания твердых веществ, формулируются требования к их конструкции.

### Выбор принципиальной схемы калориметра

Точность калориметрических определений зависит от тепловых свойств системы, в которой протекает изучаемый процесс, и от режимов работы аппаратуры. Рассчитать тепловое поле сложной калориметрической системы и его изменение во времени с целью нахождения температурных поправок и оценить погрешности измерений можно только ориентировочно. Поэтому выбор принципиальной схемы калориметра и его конструктивное решение в конечном итоге оценивают, сравнивая результаты измерений (по воспроизводимости измерений и по величине случайных и систематических погрешностей) различных типов калоримет-

ров. Приведенные ниже краткие описания наиболее характерных калориметров позволяют сделать вывод об оптимальных вариантах калориметрической аппаратуры.

Существуют два типа калориметров, применяемых для определений удельной теплоты сгорания различных веществ и материалов: жидкостные, в которых бомба помещается в жидкость, чаще всего в воду, и «массивные», в которых бомба либо является составной частью калориметрического ядра (обычно металлического), окруженного оболочкой, либо сама представляет собой это ядро.

Основное преимущество жидкостных калориметров перед массивными состоит в том, что, перемешивая жидкость, можно ускорить процесс распределения в ней тепла. Малая продолжительность калориметрического опыта, а также простота измерения температуры по ртутно-стеклянному термометру послужили причиной широкого распространения жидкостных калориметров сжигания, в то время как массивные калориметры используются гораздо реже, хотя точность измерения на них не хуже, чем на жидкостных [1]. Во ВНИИМ созданы как массивные, так и жидкостные калориметры, однако в настоящей статье будут описаны только жидкостные калориметры.

Большое количество разнообразных жидкостных калориметров сжигания можно условно разделить по способу перемешивания и по форме калориметрического сосуда на три группы.

К одной из групп относятся калориметры типа Бертло [2] с платиновыми сосудами цилиндрической формы емкостью от 50 до 2000 см<sup>3</sup>. Калориметры этого типа применяют для определения теплоты химических реакций. Массу реагирующих веществ подбирают так, чтобы температура жидкости в сосуде поднялась на 2 град.

Перемешивается жидкость геликондальной (кольцеобразной) мешалкой, охватывающей внутреннюю часть сосуда (термометр и бомбу с реагирующими веществами) и имеющей два жестко скрепленных кольца, между которыми закреплены спиральные полоски с углом подъема 45°.

Мешалка совершает колебательно-вращательные движения, поворачиваясь на 30—40° вокруг вертикальной оси и возвращаясь в исходное положение.

Геликондальная мешалка явилась модификацией мешалки с горизонтальными кольцами, совершающей вертикальные колебательно-поступательные движения. Интенсивность перемешивания таких мешалок невелика, а калориметры с ними применяют редко.

Еще реже используют калориметры конструкции Купса [3]. На рис. 1 изображена схема такого калориметра. Металлический сосуд Дьюара 1 и центробежный насос 2 обеспечивают перемешивание воды как по горизонтали, так и по вертикали. Теплота перемешивания в калориметре 0,014 ат.

Точность измерений на калориметре высока (погрешность в пределах  $\pm 0,01$ — $\pm 0,02\%$ ), однако данных сведений, кроме данных автора, об успешном использовании такого калориметра, в литературе нет.

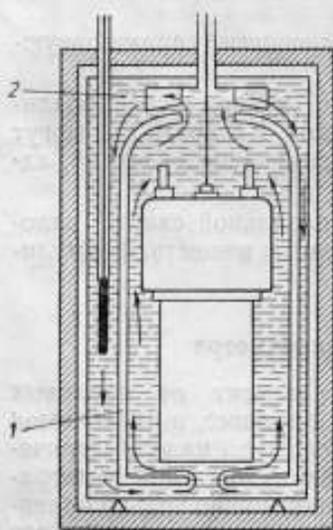


Рис. 1. Схема калориметра Купса.

Одной из самых распространенных и испытанных в течение десятилетий является схема калориметра, предложенная Дикинсоном [4].

В этом калориметре медный сосуд емкостью около  $3,5 \text{ дм}^3$  имеет в горизонтальном сечении вытянутую форму и составлен из двух сопряженных цилиндров (большого и малого). В центре малого цилиндра установлена пропеллерная мешалка, вращающаяся со скоростью  $30 \text{ рад/сек}$  ( $300 \text{ об/мин}$ ), а в центре большого — бомба. Между малым и большим цилиндрами имеется перегородка. Дно малого цилиндра расположено наклонно, и это обеспечивает хорошее обмывание дна сосуда струями воды. Теплота перемешивания  $0,057 \text{ вт}$ . Крышка сосуда касается поверхности воды, что устраняет ее испарение. Температура оболочки калориметра поддерживается постоянной с помощью термостата.

Калориметр градуируют электрическим током с помощью нагревательной катушки, устанавливаемой концентрично бомбе. Тепловой эквивалент калориметра  $14\,300 \text{ дж/град}$ . Погрешность определения теплоты сгорания бензойной кислоты оценивается в  $\pm 0,02\%$ .

В Национальном бюро стандартов (США) над усовершенствованием калориметра Дикинсона много лет работал Россини [5]. Он улучшил технику измерения температуры и проведения эксперимента, а также средства поддержания постоянной температуры воды в оболочке.

В основу жидкостных калориметров ВНИИМ положена классическая схема Дикинсона. Конструкция их отвечает изложенным ниже требованиям.

#### Требования, предъявляемые к конструкции калориметров сжигания

Конструкция калориметров и вспомогательных устройств должна обеспечивать:

- 1) стандартные условия проведения калориметрического опыта (объем бомбы, давление кислорода в бомбе, масса сжигаемого вещества, температура опыта и т. д.);
- 2) стабилизацию теплообмена сосуда с оболочкой и с окружающей калориметр средой и сведения этого теплообмена к минимуму;
- 3) устранение (или стабилизацию) действия таких дополнительных тепловых процессов, как трение мешалок о воду, испарение и др.;
- 4) быструю и равномерную передачу тепла от центра калориметрической системы к периферии с тем, чтобы сократить время установления теплового равновесия системы после выделения тепла при сжигании;
- 5) возможность проведения газового анализа продуктов сгорания в бомбе;
- 6) строгую фиксацию всех узлов калориметра и одинаковое их взаимное положение после каждой сборки.

Указанные требования были положены в основу разработки калориметров типов В-04 и В-06. Принцип построения обеих установок один и тот же, но конструктивно они решены различно.

#### Калориметрическая установка типа В-04

Калориметрическая установка типа В-04 состоит из собственно калориметра, пульта управления к нему, оптического отсчетного устройства и установки для очистки кислорода.

Калориметр (рис. 2) включает калориметрический сосуд 8 емкостью  $2,7 \text{ дм}^3$  с бомбой 5 и оболочку 3, которые заполнены дистиллированной водой. Снаружи сосуд хромирован и отполирован до зеркально-



го блеска. В поперечном сечении он имеет вытянутую форму, составленную из двух сопряженных фигур — окружности и эллипса. Верхняя стенка сосуда, припаянная к боковым стенкам, имеет отверстия для термометра, оси мешалки и для круглой съемной крышки *б*, к которой на коротком металлическом стержне подвешивается бомба *5*.

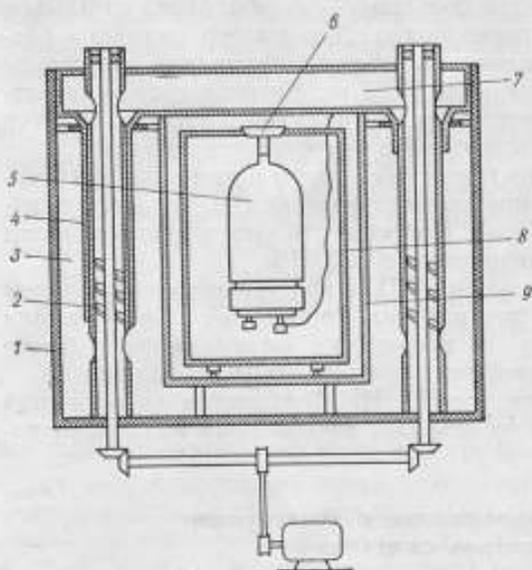


Рис. 2. Схема калориметра типа В-04.

этом строго фиксируется с помощью трех ножек различной формы, опирающихся на острия опор гнезда. Стенки и дно гнезда окружены водой, а сверху гнездо закрывается крышкой *7* с двойными стенками, между которыми циркулирует вода, попадающая в крышку через два отверстия в ее дне и припаянные к этим отверстиям цилиндры *4*. Через эти цилиндры мешалка *2* нагоняет воду в крышку. Скорость вращения мешалок  $80 \text{ рад/сек}$  ( $800 \text{ об/мин}$ ).

Оболочка снабжена двумя нагревателями (каждый по  $50 \text{ ом}$ ). На крышке оболочки закреплены термометры: ртутно-стеклянный контактный и калориметрический с экраном и вибратором.

По всей поверхности оболочки окружена слоем теплоизолирующего материала *1*. Калориметр установлен на столе, на котором смонтированы также клеммная колодка, лампа дневного света для освещения термометра и бачок для слива воды из крышки.

Калориметрическая бомба — самоуплотняющегося типа. Она изготовлена из нержавеющей стали 1Х18Н9Т. В нижней части бомбы расположены крышка с входным и выходным клапанами и клеммой от цепи зажигания. В верхней части находится только «прилив» для соединения бомбы с крышкой сосуда.

Брикет сжигаемого вещества подвешивают на платиновой проволоке, протодетой в отверстие по его центру. Концы проволоки закрепляют на двух электродах. Один из них подсоединен непосредственно к корпусу бомбы, а другой — изолирован от него.

Крышку бомбы, когда она заполнена кислородом под давлением  $30 \text{ ат}$ , закрепляют контргайкой, так что при снижении давления в бомбе во время проведения газового анализа уплотнение остается надежным.

Пропеллерная мешалка не вынимается из сосуда и вмонтирована в крышку. При сборке калориметра, перед опытом к крышке присоединяют вспомогательную ось, которая связана с гибким валом, передающим вращение от синхронного электродвигателя с угловой скоростью  $40 \text{ рад/сек}$  ( $400 \text{ об/мин}$ ). Мешалка окружена подвешенным к крышке нагревателем, изготовленным в виде цилиндра, представляющего собой два жестко связанных кольца, между которыми натянута нихромовая проволока. Сосуд установлен в гнезде *9* оболочки так, что между ними образуется равномерный воздушный зазор в  $10 \text{ мм}$  и его положение при

Воду, добавляемую в бомбу для учета поправки на образование азотной кислоты, наливают в канавку, выточенную в крышке бомбы по окружности. Температуру воды в сосуде измеряют ртутно-стеклянным палочным термометром с условной шкалой: один условный градус ее равен 0,6—0,7 град (межд. 1948) и разделен еще на 100 частей. Шкала термометра включает интервал температур 25—27 град. Термометр крепят в штативе и на его нижнюю часть надевают эбонитовую втулку, которая закрывает зазор между термометром и краями отверстия в крышке сосуда.

Пульт управления предназначен для обеспечения рабочего режима калориметра. На верхней его панели размещены все тумблеры включения и выключения цепей (питающей сети, цепи электродвигателей, нагревателей и т. д.). В корпусе пульта смонтированы схемы подачи сигналов времени и регулирования температуры воды оболочки. Последняя обеспечивает быстрый предварительный разогрев воды до номинальной температуры, когда нагреватель питается от сети переменного тока 220 в, а затем поддержание этой температуры с высокой степенью точности (в пределах 0,001—0,005 град в зависимости от чувствительности контактного термометра), когда на нагреватель подается регулируемое напряжение в пределах 20—42 в.

Цепь зажигания бензойной кислоты питается либо от трансформатора напряжением 12 в, либо от автотрансформатора, позволяющего подавать в цепь напряжение до 127 в. Электромагнитный вибратор подключен к трансформатору напряжением 12 в и автоматически включается через 30 сек. В качестве датчика сигналов времени в пульте установлен электрический звонок, цепь питания которого замыкается устройством с синхронным электродвигателем СД-2. При вращении оси электродвигателя поворачивается надета на нее медная пластинка и замыкает последовательно цепь вибратора и звонка.

Отсчетное оптическое устройство обеспечивает точный отсчет температуры по ртутно-стеклянному палочному термометру. Оно состоит из зрительной трубы и стойки. Оптическая система зрительной трубы составлена из трехлинзового объектива и микроскопа типа МИР-2. В качестве окуляра системы применен окуляр-микрометр типа АМ-9-2. Чувствительность такой системы равна 0,01 наименьшего деления термометра или  $7 \cdot 10^{-5}$  град. В поле зрения термометра сотая часть наименьшего деления соответствует линейному размеру 0,1 мм. Оптическая система позволяет изменять увеличение и фокусировку на объект. Для настройки зрительной трубы предусмотрены механизмы, позволяющие поворачивать, а также плавно передвигать ее вдоль стойки вверх и вниз.

Установка для очистки кислорода предназначена для удаления из него горючих примесей, влаги и углекислого газа во время наполнения калориметрической бомбы.

Установка состоит из четырех цилиндров. Примеси сгорают в первом цилиндре-печи, температура внутри которой приблизительно равна 700°C. Снаружи печь охлаждают потоком водопроводной воды, пропускаемой по секциям охлаждающей рубашки. Для интенсификации процесса сгорания примесей в кислороде рабочий объем печи заполняют окисью меди в виде стружки или обрывков проволоки. Температуру в печи измеряют с помощью хромель-алюмелевой термопары. Поток кислорода после печи попадает в змеевик, погруженный в цилиндр с прочной водопроводной водой. Два других цилиндра заполнены поглотителями  $\text{CO}_2$  и влаги, а также фильтрами для очистки от механических примесей.

На выходе последнего цилиндра установлен редуктор с манометром, позволяющим измерять давление кислорода с погрешностью до  $\pm 0,1$  ат.

### Результаты испытания калориметра типа В-04

Тепловой эквивалент  $W$  калориметра определяли по бензойной кислоте марки К-1 с известной теплотой сгорания, а затем находили теплоту сгорания бензойной кислоты марки К-2. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Дата, 1964 г.	W.	Q.	t °C	k · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>	Баллон
	дж/грав	кдж/кг			
Май					
5	13254,16	—	23,1	3,23	4-й
7	266,36	—	24,8	31	
18	257,06	—	17,4	28	
20	260,34	—	18,0	36	
21	259,40	—	18,5	39	5-й
22	256,55	—	19,2	33	
23	258,64	—	18,3	36	
25	256,38	—	18,8	34	
26	261,59	—	19,3	43	
Июль					
2	—	26451,40	19,9	25	6-й
3	—	449,89	20,3	32	
8	—	458,88	19,9	38	
9	—	465,31	19,3	32	
10	—	470,10	19,5	33	

Примечание. t — температура окружающей среды во время опыта; k — константа охлаждения калориметра.

Из табл. 1 следует, что средняя квадратичная погрешность ряда измерений как теплового эквивалента, так и удельной теплоты сгорания бензойной кислоты составляет  $\pm 0,03\%$ . Измерения были проведены в неблагоприятных условиях; при колебаниях температуры в помещении в разные дни от 17,4 до 28,4°С. По-видимому, стабилизация температуры будет способствовать снижению погрешностей измерения. Колебания температуры, вероятно, влияют также и на изменение константы охлаждения, для которой наблюдались разбросы в пределах 6%. На значение этой константы оказывает влияние также то, что положение крышки оболочки калориметра по высоте не восстанавливается в каждом опыте (это относится к недостаткам конструкции прибора).

Бомба калориметра типа В-04 подвешена к крышке сосуда на металлическом стержне, который является тепловым мостиком между крышкой сосуда и верхней частью бомбы. Температура верхней части бомбы при сгорании вещества на несколько десятков градусов выше нижней, поэтому в данном варианте конструкции теплоотвод от бомбы к крышке сосуда увеличен, в результате чего происходит неравномерное нагревание и охлаждение сосуда, что неизбежно должно приводить к снижению воспроизводимости измерений.

Из табл. 1 следует также, что предельная погрешность аттестации кислоты К-2 составляет примерно  $\pm 0,1\%$ , что находится в соответствии с действующей поверочной схемой (эта погрешность для образцовых калориметров 2-го разряда допускается в пределах  $\pm 0,1\%$ ).

Некоторые конструктивные недостатки, имеющиеся в калориметре типа В-04, устранены в калориметре типа В-06.

### Калориметрическая установка типа В-06

Калориметрическая установка типа В-06 (рис. 3) отличается конструктивно от установки типа В-04 следующими особенностями:

1. Гнездо оболочки закрывается крышкой 3 с резиновой прокладкой 4 с помощью болтов 2. Оно полностью погружено в воду, а во время работы мешалок интенсивно и равномерно обмывается водой.

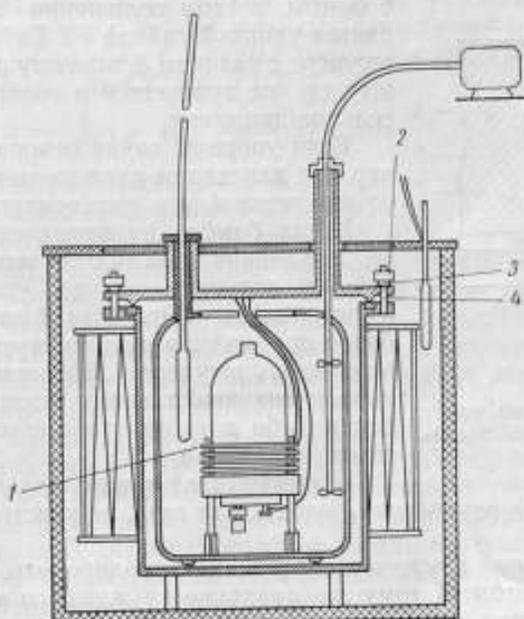


Рис. 3. Схема калориметра типа В-06.

2. Форма сосуда претерпела некоторое изменение по сравнению с формой сосуда калориметра В-04. Боковая поверхность его плавно переходит в дно и крышку, образуя, в отличие от прежней, хорошо обтекаемую форму (в установке типа В-04 стенки сосуда соединяются с крышкой и дном под прямым углом).

Крышка сосуда — куполообразная. Такая форма дает возможность уменьшить площадь открытой поверхности воды, с которой происходит испарение. Купол заканчивается круглым отверстием для съемной крышки. Воду наливают в сосуд до краев этого отверстия.

3. Бомбу устанавливают на трех металлических ножках, которые вставляют в разрезные втулки, закрепленные на дне сосуда. Таким образом в этом варианте калориметра верхняя часть бомбы отделена от крышки сосуда слоем перемешиваемой воды.

4. Для градуирования калориметра абсолютным способом по электрической энергии предусмотрен нагреватель 1, который надевают на

бомбу. Он составлен из пяти плоских жестко скрепленных горизонтальных металлических колец, на каждое из которых навита манганиновая проволока. Сопротивление нагревателя 59,5 ом.

Такая конструкция нагревателя, в отличие от сплошной цилиндрической, исключает экранирование бомбы от движущейся массы воды, а следовательно, уменьшает время установления теплового равновесия после введения в систему тепла.

Нагреватель может быть использован также для предварительного разогрева воды в сосуде перед началом опыта.

5. Сосуд легко и удобно переносить с помощью дужки, вставляемой в гнезда на крышке.

В калориметре типа В-06 применен входной клапан бомбы новой конструкции: вместо самоуплотняющегося клапана установлен игольчатый. Узел такого клапана изображен на рис. 4.

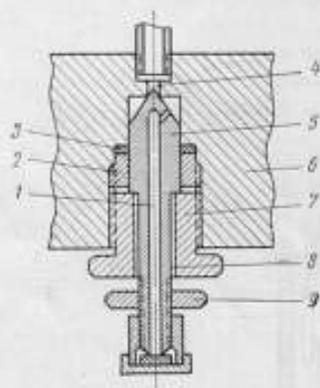


Рис. 4. Игольчатый клапан калориметрической бомбы.

Штуцер 5 закрывает отверстие 4 в крышке 6 бомбы. В этом положении штуцер удерживается упорной гайкой 7. Гайка посажена на штуцере с зазором 8, поэтому при вращении ее штуцер не вращается и совершает поступательное движение.

Если упорную гайку отворачивать, то штуцер под давлением кислорода в бомбе отойдет от отверстия 4, и в него поступит кислород.

Когда бомба не наполнена кислородом, штуцер можно отвести от отверстия с помощью гайки 9, повернув ее до упорной гайки 7. Уплотняющая прокладка 3 зажимается резьбовой пробкой 2 и препятствует выходу кислорода вдоль штуцера 1. На нижний конец штуцера навинчивают гайку газопровода от установки либо для очистки кислорода, либо для газового анализа.

Преимущества такого клапана следующие:

- 1) в нем мала внутренняя емкость для газа, не участвующего в рабочем процессе;
- 2) нет стальной пружины, способной корродировать, особенно в активной среде бомбы. К тому же, давление пружины со временем постепенно уменьшается, а следовательно, изменяется давление кислорода в бомбе;
- 3) штуцер с навинченной гайкой газопровода от установки либо для газового анализа, либо для очистки кислорода при открывании и закрывании клапана не вращается.

#### Условия проведения калориметрического опыта

В практике термохимических измерений выработались стандартные условия проведения калориметрического опыта, позволяющие правомерно сравнивать результаты, полученные в разных лабораториях или на калориметрах различных типов. Эти условия сформулированы в 1934 г. в первом сообщении Постоянной термохимической комиссии Международного общества чистой и прикладной химии: давление кислорода в бомбе должно быть равно  $30 \pm 1$  ат; в бомбу на  $1 \text{ дм}^3$  ее емкости вводят около  $3 \pm 0,5$  г воды и до  $3 \pm 0,3$  г бензойной кислоты, используемой для сжигания.

Тепловой эквивалент калориметров выбирают так, чтобы при сжигании выбранной массы вещества температура в калориметре изменя-

лась не более, чем на 2—3 град, так как только при такой разности температур теплообмен калориметрического сосуда с окружающей средой прямо пропорционален продолжительности главного периода калориметрического опыта.

Большинство калориметров сжигания, созданных в зарубежных и отечественных лабораториях, в том числе и во ВНИИМ, рассчитаны так, что при сжигании 1 г бензойной кислоты температура калориметрической системы изменяется на 2 град. Уменьшение этого значения привело бы к росту относительной ошибки измерения разности температур. Внутренний объем бомбы калориметра типа В-04 равен 0,30 дм<sup>3</sup>, а бомбы калориметра типа В-06 — 0,28 дм<sup>3</sup>. В бомбу наливают 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

При использовании бензойной кислоты в качестве образцового вещества для градуировки калориметров В-04 и В-06 необходимо ввести поправки к значению ее удельной теплоты сгорания, чтобы определить действительное количество теплоты в реальных условиях сжигания. С этой целью значение удельной теплоты сгорания бензойной кислоты для нормальных (стандартных) бомбовых условий  $q_N = 26\,434$  кДж/кг [6] следует умножить на коэффициент [7].

$$f = 1 + 10^{-6} \left[ 20(p - 30) + 42 \left( \frac{m_b}{V} - 3 \right) + 30 \left( \frac{m_w}{V} - 3 \right) - 45(t - 25) \right],$$

где  $p$  — давление кислорода в бомбе, ат;

$m_b$  — масса брикета бензойной кислоты, г;

$m_w$  — количество воды в бомбе до опыта, г;

$t$  — температура калориметрической системы в начале опыта, град;

$V$  — объем бомбы, дм<sup>3</sup>.

После подстановки числовых значений для калориметра типа В-04 коэффициент  $f$  будет равен 1,000009 и поправка к удельной теплоте сгорания составит 0,23 дж. Для калориметра типа В-06 эта поправка, вычисленная аналогично, будет равна 1,11 дж.

Уменьшить поправку или свести ее к нулю можно, подобрав должным образом навески бензойной кислоты и количество воды в бомбе.

В соответствии с теми требованиями к калориметрической системе, которые касаются уменьшения теплообмена калориметрического сосуда с окружающей средой, он изолирован от гнезда воздушной прослойкой в 1 см. При таком зазоре уменьшается конвективная составляющая теплообмена, не поддающаяся точному учету.

Теплообмен сосуда с окружающей средой происходит за счет теплопроводности воздуха, лучеиспускания поверхностей сосуда и гнезда, а также теплопередачи вдоль термометра, мешалки, проводов и опор сосуда. Теплообмен за счет теплопроводности воздуха, как показал расчет, в десятки раз больше, чем за счет излучения. Последний составляет всего лишь несколько сотых ватта, так как наружная поверхность сосуда, так же как и внутренняя поверхность гнезда, имеет высокую отражательную способность. Тепловой поток, обусловленный теплопроводностью термометра, мешалки и др., составляет около 0,25 вт. За главный период опыта (6 мин) теплообмен составляют 90 дж, или 74% от поправки на теплообмен, полученной по данным опыта. Остальная часть поправки обусловлена теплотой перемешивания (трением мешалки об воду), частичным испарением, а также передачей тепла при конвекции воздуха. Экспериментальное определение теплоты перемешивания показало, что за 6 мин выделяется 29 дж, что составляет 24% от всей поправки на теплообмен.

Теплота перемешивания определялась при температуре сосуда, в пределах 0,2 град равной температуре оболочки.

Изучение зависимости температурного хода в сосуде от его температуры в интервале  $25 \div 27^\circ\text{C}$  при постоянной температуре оболочки показало, что эта зависимость линейна для случая как включенной, так и выключенной мешалки и что эффект перемешивания постоянен во всем изученном интервале температур.

При условии постоянства теплоты перемешивания она автоматически учитывается формулой для расчета поправки на теплообмен. Стабилизация эффекта перемешивания обеспечивается применением синхронного электродвигателя, сохраняющего постоянное число оборотов мешалки.

Из сказанного видно, что хорошо поддается учету 98% теплообмена, или 99,99% от всего количества измеряемого тепла. Остальная часть обусловлена испарением и конденсацией воды, конвекцией и пр.

Таблица 2

Перевернутая бомба			Обычная бомба		
Начальный период	Главный период	Конечный период	Начальный период	Главный период	Конечный период
0,0368	1,6800	2,8139	0,0435	1,2080	2,8682
406	2,6860	8144	466	2,2150	8686
438	7870	8148	496	4760	8688
466	8020	8159	526	6030	8695
497	8050	8170	556	6840	8701
535	8070	8175	587	7380	8707
563	8085	8180	616	7730	8713
593	8093	8187	648	7987	8718
625	8097	8193	677	8165	8725
660	8100	8200	707	8282	8732
694	8108	8209	736	8365	8738
724	8114	8219	767	8428	8741
754	8120	8225	798	8470	8745
788	8124	8233	830	8500	8750
812	8135	8240	858	8533	8755
845	—	8246	888	8556	8762
876	—	8255	917	8572	8768
908	—	8263	948	8585	8774
942	—	8267	979	8597	8780
972	—	8275	1010	8606	8785
—	—	—	—	8615	—
—	—	—	—	8625	—
—	—	—	—	8632	—
—	—	—	—	8638	—
—	—	—	—	8641	—
—	—	—	—	8652	—
—	—	—	—	8657	—
—	—	—	—	8665	—
—	—	—	—	8670	—
—	—	—	—	8674	—
$\Delta t = 0,0124$ усл. град			$\Delta t = 0,207$ усл. град.		
<p>Примечание. Результаты измерения температуры выражены в условных градусах по равномерной шкале палочного термометра: 1 условный градус = 0,68 град (межд. 1948).</p>					

Возможность испарения воды в сосуде сведена к минимуму за счет сокращения свободной поверхности воды, в особенности в калориметре типа В-06, где применена куполообразная крышка, а все отверстия в ней закрыты. Воды наливают в сосуд в таком количестве, чтобы при конечной температуре опыта ( $27^\circ\text{C}$ ) она полностью заполнила его объем.

Температура сосуда, в том числе и конечная, всегда ниже температуры оболочки, поэтому конденсация водяных паров сосуда на оболочке исключается.

Линейная зависимость изменения температурного хода от разности температур сосуда и оболочки в пределах всего интервала измерений указывает, что дополнительные побочные тепловые процессы (испарение, передача тепла конвекцией воздуха и пр.) подчиняются тому же закону, что и основные, а следовательно, учитываются вместе с ними.

Выделение тепла в цепи зажигания стабилизируется тем, что ее контролируют по сопротивлению перед каждым опытом и подключают к од-

ному и тому же источнику — трансформатору напряжением 12 в переменного или постоянного тока.

Важнейшим условием проведения калориметрического опыта является сокращение времени распределения тепла по всему сосуду после его выделения в бомбе. Чем быстрее устанавливается равномерное температурное поле в калориметрической системе, тем меньше сказываются на результате различные условия проведения опытов (опыт электрического градуирования и опыт сжигания или опыты сжигания веществ с различной теплотой сгорания).

В жидкостных калориметрах выполнение этого условия зависит от равномерности перемешивания жидкости, т. е. от конструкции сосуда и мешалки.

В калориметрах ВНИИМ размеры мешалки выдержаны в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [8]. Размеры мешалок находятся в следующих соотношениях с размерами сосуда:

$$D = 3,8d; \quad H = 3,5d; \quad y = d,$$

где  $D$  и  $H$  — диаметр и высота сосуда;

$d$  — диаметр пропеллера;

$y$  — расстояние от пропеллера до дна сосуда.

Мешалка работает в узкой части сосуда и окружена на  $3/4$  своей окружности его стенками. В остальной части роль стенки играет бомба. Таким образом, мешалка близка по конструкции к импеллерной, которая обеспечивает перемешивание воды по вертикали.

В описываемых калориметрах используется еще один способ ускорения выравнивания температуры по всей массе воды: применены «перевернутые» бомбы, в которых входной и выходной клапаны, клеммы цепи зажигания и крышка находятся в нижней части бомбы. Верхняя же часть бомбы, наиболее нагревающаяся после сжигания в ней вещества, имеет гладкую форму без каких-либо устройств, затрудняющих теплоотдачу.

Из сравнения результатов опытов с обычной и с перевернутой бомбами (табл. 2) очевидно преимущество последней, так как главный период опыта с ней в два раза короче, чем в опытах с обычной бомбой. Поправки на теплообмен для первого и второго случаев соответственно равны 0,0124 и 0,0207 условного градуса.

Предварительные измерения показывают, что с помощью калориметра типа В-06 можно надежно определять теплоты сгорания органических веществ с погрешностью порядка  $\pm 0,02 - 0,03\%$ .

### Выводы

1. Разработанные во ВНИИМ водяные калориметры двух типов (В-04 и В-06) позволяют проводить прецизионные определения количества теплоты с погрешностью порядка  $\pm 0,02 - 0,03\%$ .

2. Калориметр типа В-06, как более совершенную по конструкции установку, можно рекомендовать для стандартных определений с высокой точностью удельной теплоты сгорания органических веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Meetham A. R. and Nicholls J. A., Proc. of Roy. Soc., ser. A, V. 25B, No. 1286, July 1960.
2. Berthelot M., Fraite Pratique de Calorimétrie Chimique, Paris, 1905.
3. Coops, Nes, Rentie und Dienske, Recueil des Travaux Chim, v. 66, No. 3/4, 1947.
4. Dickinson H. C., Bur. Stand. Bull Wash., v. 11, No. 2, 1915, p. 189.
5. Rossini F. D., Journal of Res. Bur. of Stand., v. 6, No. 1, 1931, p. 1-37.
6. Олейник Б. Н., Усков В. С., ЖФХ, т. 38, № 9, 1964, стр. 2162-2165.
7. Experimental thermochemistry, Ed by F. D. Rossini, New York, 1956.
8. Кафаров В. В., Процессы перемешивания в жидких средах, Гостехиздат, 1949.

Поступила в редакцию  
22/II 1964 г.

### ТЕРМОПРИЕМНИК С ПЛЕНОЧНЫМ ТЕРМОМЕТРОМ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ

*В статье описываются конструкция и технология изготовления термоприемников с пленочными платиновыми термометрами сопротивления, а также аппаратуры для их градуировки. Изложена методика расчета плотности теплового потока по показаниям термоприемника.*

Измерение импульсных тепловых потоков, например при исследовании теплообмена в ударных трубах, возможно при наличии малоинерционных термоприемников. В качестве такого рода термоприемников применяют пленочные термометры сопротивления, нанесенные на изоляционную подложку. Платиновые пленки, полученные методом вжигания, имеют толщину в десятые доли микрометра [1] и практически без искажений «следят» за температурой поверхности подложки [2]. Измеряя изменение температуры поверхности во времени, вычисляют тепловой поток, проникающий в подложку.

#### Конструкция и технология изготовления пленочных приемников теплового потока

В качестве подложки пленочного термометра используют обычно стекло с вваренными в него платиновыми токоподводами. Стекланные приемники, применяемые у нас, имели форму цилиндра диаметром 8 мм и высотой 10 мм. На отшлифованную, а затем отполированную и промытую спиртом поверхность торца цилиндра из стекла марки № 29 с вваренными в него платиновыми проволочками наносили платинирующий раствор, составленный следующим образом: 2 г платинохлористоводородной кислоты ( $H_2PtCl_6$ ) растворяли в 2 см<sup>3</sup> спирта, к этому раствору добавляли 12 см<sup>3</sup> лавандового масла, а затем 2 см<sup>3</sup> очищенного скипидара и 9 см<sup>3</sup> концентрированного раствора борной кислоты в спирте. Затем приемник медленно прогревали в печи до тех пор, пока платинирующий состав на его торцовой поверхности не становился черным. Для увеличения сопротивления пленке придавали форму полоски, соединяющей токопроводы, соскабливая излишки острым ножом. При дальнейшем нагревании в муфельной печи примерно до 550°С на поверхности приемника платина восстанавливалась, образуя металлическое зеркало, которое прочно вжигалось в стекло. Полученная платиновая пленка имела длину около 4 мм, а ширину порядка 1—1,5 мм. Для создания на-

дежного электрического контакта между пленкой и подводящими контактами в места их соединения наносили слой серебра методом вжигания серебряной пасты.

Зависимость изменения сопротивления пленочных термометров от температуры носит квадратичный характер и вычисляется по формуле

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Температурные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  определяются по трем точкам: 0, 100 и 321°C (температура затвердевания кадмия). Для отдельных экземпляров пленочных термометров они (коэффициенты) незначительно отклоняются от среднего значения. Так, их средние значения для восьми термодатчиков равнялись соответственно  $0,00330 \pm 0,00019 \text{ град}^{-1}$  и  $-6,26 \cdot 10^{-7} \pm 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-2}$ . Сопротивление при 0°C для этих термодатчиков находится в пределах от 4 до 13 ом. Воспроизводимость результатов градуировки после прогрева до 400°C, характеризующая средней квадратичной погрешностью измерения  $R_0$ , составляет 0,1 град.

#### Методика расчета теплового потока

Расчет измеряемого теплового потока основан на регистрации изменения температуры поверхности приемника во времени. Так как процесс теплообмена приемника с ударной волной происходит в течение короткого промежутка времени, термодатчик можно рассматривать как полуограниченное тело, для которого зависимость плотности теплового потока от изменения температуры поверхности имеет вид [3].

$$q(\tau) = \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{\pi}} \left[ \frac{t_0}{\sqrt{\tau}} + \int_0^{\tau} \frac{t'(\tau-x)}{\sqrt{x}} dx \right], \quad (1)$$

где  $t_0$  — температура в начальный момент времени;

$t'(\tau-x)$  — производная от температуры по времени, относящаяся к моменту времени  $(\tau-x)$ ;

$\tau$  — время, отсчитанное от начала процесса;

$\lambda, c, \gamma$  — коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность материала подложки приемника.

Следует иметь в виду, что формула (1) справедлива для граничных условий второго рода, т. е. предполагается независимость теплового потока, прошедшего через поверхность, от теплофизических констант термодатчика, а величина теплового потока определяется только внешними условиями и степенью черноты поверхности. Данное обстоятельство справедливо в начальный период теплообмена, пока температура термодатчика изменяется на небольшую величину, и определяет его применимость для измерения кратковременных тепловых потоков.

Энергию, воспринятую приемником за интервал времени от 0 до  $\tau$ , можно получить, интегрируя выражение (1).

$$\int_0^{\tau} q dx = \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{t(\tau-x)}{\sqrt{x}} dx. \quad (2)$$

При плавном изменении температуры поверхности во времени можно применить для вычисления выражения (2) следующий приближенный прием. Аппроксимируем зарегистрированную кривую изменения температуры трехчленным полиномом

$$t = a\tau^{3/2} + b\tau + c\tau^{3/2}. \quad (3)$$

Выбор этой аппроксимации объясняется тем, что при постоянном тепловом потоке изменение температуры поверхности пропорционально  $\tau^{3/2}$ . Остальные два члена полинома учитывают изменение температуры поверхности, связанное с возможным непостоянством теплового потока.

Вычисление интеграла в формуле (2) при подстановке в него выражения (3) удобно выполнить, используя преобразование Лапласа. Изображение интеграла (2) имеет вид

$$L \left[ \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{t(\tau-x)}{\sqrt{x}} dx \right] = \sqrt{\lambda c \gamma} \frac{F(s)}{\sqrt{s}}, \quad (4)$$

где

$$F(s) = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{a}{s^{3/2}} + \frac{b}{s^2} + \frac{3}{4} \pi \frac{c}{s^{3/2}}$$

изображение функции  $t(\tau)$ .

Подставив это выражение в формулу (4) и переходя от изображения к оригиналу, получим

$$\int_0^{\tau} q dx = \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{\pi}} \left( \frac{\pi}{2} a \tau + \frac{4}{3} b \tau^{3/2} + \frac{3}{8} \pi c \tau^2 \right). \quad (5)$$

Коэффициенты трехчлена (3) определяем по трем точкам кривой изменения температуры поверхности. Разбив интервал времени на три равных промежутка  $\delta$  и определив значения температуры поверхности в полученных точках (рис. 1), получим три уравнения для определения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$ :

$$\begin{aligned} t_1 &= a\sqrt{\delta} + b\delta + c\delta^{3/2}, \\ t_2 &= a\sqrt{2\delta} + 2b\delta + c2^{3/2}\delta^{3/2}, \\ t_3 &= a\sqrt{3\delta} + 3b\delta + c3^{3/2}\delta^{3/2}. \end{aligned}$$

Решив эту систему, получаем

$$\begin{aligned} a &= 8,078 \frac{t_1}{\sqrt{\delta}} - 9,303 \frac{t_2}{\sqrt{\delta}} + 3,509 \frac{t_3}{\sqrt{\delta}}, \\ b &= -10,376 \frac{t_1}{\delta} + 14,674 \frac{t_2}{\delta} - 5,991 \frac{t_3}{\delta}, \\ c &= 3,298 \frac{t_1}{\delta^{3/2}} - 5,371 \frac{t_2}{\delta^{3/2}} + 2,481 \frac{t_3}{\delta^{3/2}}. \end{aligned}$$

Среднюю плотность теплового потока  $Q$  за период времени  $3\delta$  получим, подставляя значения найденных коэффициентов в выражение (5),

$$Q = \frac{1}{3\delta} \int_0^{3\delta} q dx = \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{\pi \delta}} (0,387t_1 + 0,286t_2 + 0,448t_3). \quad (6)$$

Когда нужно знать среднюю плотность теплового потока не за весь период времени от 0 до  $\tau$ , а на отдельных его участках, необходимо разбить время регистрации температуры на большее число отрезков.

Как следует из формулы (1), для расчета плотности теплового пото-

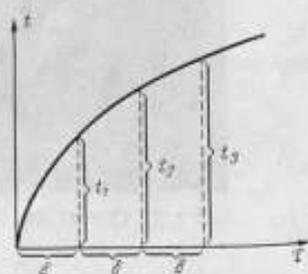


Рис. 1. Кривая изменения температуры приемника во времени.

ка необходимо знать теплофизические константы материала подложки  $\lambda, c, \gamma$ . Методика определения этих теплофизических констант при помощи пропускания импульса тока через пленку изложена в работе (4).

#### Установка для градуировки термоприемников по лучистому потоку

Для создания импульсов теплового потока определенной величины и длительности применялась установка, внешний вид которой изображен на рис. 2, а принципиальная схема — на рис. 3.

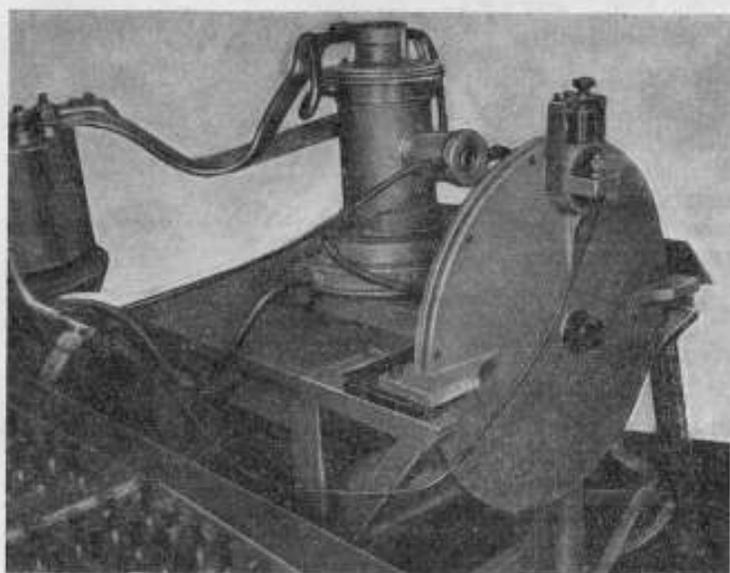


Рис. 2. Общий вид установки для градуировки приемников теплового потока.

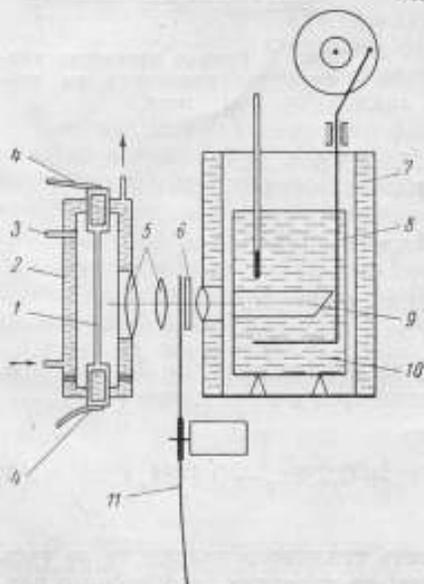


Рис. 3. Схема установки для градуировки приемников теплового потока.

Источником теплового потока является графитовая пластина 1, помещенная в охлаждаемую водой цилиндрическую рубашку 2, внутренняя поверхность которой посеребрена и отполирована. Из внутренней полости воздух откачивается через штуцер 3. Напряжение переменного тока подается к пластине через токоподводы 4, которые охлаждаются водой. Постоянство лучистого потока в течение всего эксперимента обеспечивается неизменностью температуры графитовой пластины, контролируемой с помощью вольфрам-ренийовой терморпары.

Тепловой поток измеряется калориметрическим методом. Калориметром служит сосуд с водой 10, объемом  $150 \text{ см}^3$ , окруженный водяной рубашкой 7. В его стенку встроена модель черного тела 9, в полость которого фо-

кусируется при помощи системы линз 5 лучистый тепловой поток излучателя. Для перемешивания воды калориметр снабжен мешалкой 8. Изменение температуры воды в калориметре регистрируется электронным потенциометром ЭПП-0,6 с помощью термистора типа МКМТ-16. Записанная кривая дает возможность рассчитать лучистый поток, воспринятый моделью черного тела.

После определения теплового потока в месте расположения входа в черное тело помещают приемник и на его поверхность подают лучистый поток, длительность импульса которого ограничивается при помощи диска *И* со щелью и центральным затвором *б*.

Результаты изменения сопротивления термодатчика  $R_t - R_0$  в зависимости от времени представлены в таблице. В ней  $R_0$  — сопротивление пленки до поступления лучистого потока и  $R_t$  — сопротивление пленки, измененное воздействием лучистого потока.

$\tau$ , сек	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$R_t - R_0$ , ом	0,083	0,136	0,172	0,204	0,224	0,247	0,265

Так как

$$t = \frac{R_t - R_0}{R_{0x}}$$

то, подставив это значение  $t$  в формулу (6) и ограничиваясь линейными членами ввиду малого изменения температуры, получим значение средней плотности теплового потока

$$Q = \frac{1}{R_{0x}} \sqrt{\frac{\lambda c \gamma}{z b}} [0,387 (R_{t_1} - R_0) + 0,286 (R_{t_2} - R_0) + 0,448 (R_{t_3} - R_0)].$$

Подставив в это выражение значения  $R_0 = 3,457$  ом,  $\alpha = 0,0336$  град<sup>-1</sup>,  $\delta = 0,1$  сек,  $\sqrt{\lambda c \gamma} = 1510$  дж/(м<sup>2</sup> · град · сек<sup>1/2</sup>), будем иметь

$$Q = 33\,400 \text{ вт/м}^2.$$

Учитывая степень черноты сажи  $\epsilon = 0,96$ , которой была покрыта приемная поверхность, получим

$$Q = 34\,800 \text{ вт/м}^2.$$

Калориметрический эксперимент дает среднее значение теплового потока, равное 2,784 вт при площади отверстия черного тела, равной 0,00785 м<sup>2</sup>, или  $Q = 35\,500$  вт/м<sup>2</sup>. Такое совпадение результатов калориметрического измерения и расчета плотности теплового потока по результатам записи сопротивления пленки может быть признано удовлетворительным.

Термодатчик может служить для измерения импульсных тепловых потоков (как лучистых, так и конвективных) в пределах  $10^4 \div 10^7$  вт/м<sup>2</sup> и длительностью  $10^{-5} \div 0,7$  сек. По предварительным данным предельная погрешность измерений плотности теплового потока не превышает 5%.

Таким образом, в результате проделанной работы предложена конструкция термодатчика для безынерционной регистрации температуры поверхности. Зарегистрированная кривая изменения этой температуры позволяет рассчитать по формуле (6) плотность теплового потока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков Ю. А., Митькина Е. А., Тонкопленочный термометр сопротивления, «Приборы и техника эксперимента», № 4, 1961.
2. Поляков Ю. А., Применение пленочных датчиков для изучения теплообмена в диссоциированном потоке газа, Сб. «Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур», изд. АН СССР, 1962.
3. Giedt W. H., The determination of transient temperatures and heat transfer at a gas-metal interface applied to a 40 mm gun barrel, Jet propulsion, v. 25, 1955, p. 4.
4. Амброк Г. С., Методика градуировки приемников теплового потока, «Измерительная техника», № 11, 1963.

Поступила в редакцию  
23/VII 1964 г.

## ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ОБРАЗЦОВОЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

*В статье рассмотрены вопросы выбора образцового вещества, обеспечивающего единство измерений теплофизических коэффициентов пластических масс, описана аппаратура для определения их коэффициента теплопроводности, приведены результаты определений коэффициентов тепло- и температуропроводности полиметилметакрилата, который рекомендуется в качестве образцового вещества для градуировки приборов и установок при температуре  $20 \div 80^\circ\text{C}$ .*

В народном хозяйстве страны существенно возрастает применение новых материалов, выпускаемых химической промышленностью, среди которых важную роль играют пластические массы. Применение последних в машинах и приборах, работающих в широком диапазоне температур, а также в нестационарных условиях требует изучения механических, электрических и, в первую очередь, тепловых характеристик этих материалов. Отсюда и возникла метрологическая задача обеспечить правильность и единообразие измерений теплофизических величин, точное значение которых определяет надежность разрабатываемой аппаратуры.

Наиболее часто при проектировании различных объектов используется коэффициент теплопроводности, который необходимо знать при определении температурного поля и процессов теплопередачи. Для пластических масс, за исключением пено- и порошковых, значение коэффициента теплопроводности находится в пределах  $0,1 \div 0,3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$ . Чтобы обеспечить единство измерений в этой области, достаточно иметь одно образцовое вещество. Для этой цели во ВНИИМ были изучены теплофизические характеристики полиметилметакрилата промышленного изготовления. Исследования его выполнены в диапазоне температур  $20 \div 80^\circ\text{C}$ .

### Определение коэффициента теплопроводности

Определение коэффициента теплопроводности  $\lambda$  полиметилметакрилата проводилось абсолютным стационарным методом радиального потока тепла на двух установках.

Методика определения  $\lambda$  полиметилметакрилата несколько изменена по сравнению с описанной в работе [1]. В соответствии с методикой [1] на цилиндрической поверхности образца, находящегося в воздушном термостате в условиях естественной конвекции, создавались граничные

условия 3-го рода. Эти условия точно не воспроизводятся, что несколько снижает точность измерения  $\lambda$ . Поэтому целесообразно было обеспечить граничные условия 1-го рода, т. е. такие, при которых температура поверхности образца была бы постоянна в течение всего процесса теплообмена и равна температуре окружающей среды. С этой целью в опыте цилиндрическую поверхность образца принудительно охлаждали с достаточно большим коэффициентом теплопередачи, а торцы его изолировали пенопластом\*. Это позволило применить для исследований сравнительно короткие образцы длиной  $l=120$  мм и диаметром  $d=40$  мм, а также ускорить измерения благодаря более быстрому наступлению стационарного теплового режима.

Образец полиметилметакрилата, смонтированный с холодильником и изоляцией (рис. 1), был защищен с торцов теплоизоляцией 2 из пенопласта. Для установления температурного режима от 20 до 100°С из

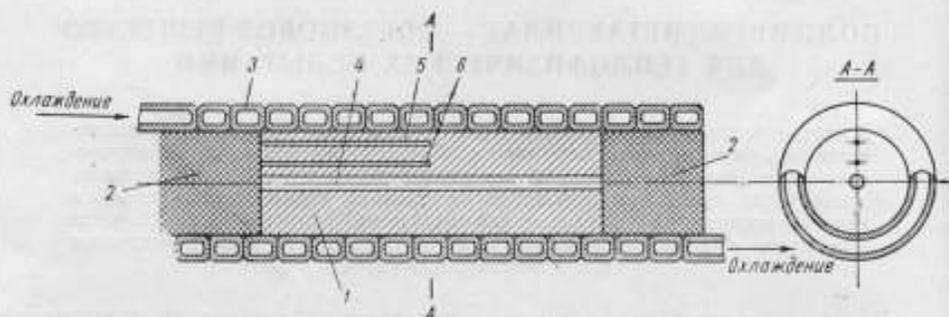


Рис. 1. Схема устройства для измерения коэффициента теплопроводности стационарным методом.

термостата типа ТС-15М пропускали воду через змеевик печи, а затем — по резиновой трубке 3, навитой на образец. В просверленные в образце отверстия 4 ( $d=4$  мм на всю длину) — для нагревателя и 5 и 6 — для измерительных медь-константановых термопар ( $d=1,3 \div 1,5$  мм до середины образца), размещали три или четыре пары измерительных термопар, показания которых при обработке данных усредняли. Координаты отверстий для термопар определяли на универсальном микроскопе с погрешностью не выше 0,05 мм.

Измеряемый термопарами (координаты королек  $R=17$  мм и  $r=6$  мм) перепад температуры в образце составлял  $2 \div 3$  град. Э. д. с. термопар измеряли с помощью потенциометра типа КЛ-48 и гальванометра типа ГПЗ-2в.

В осевое отверстие образца плотно вставляли нагреватель сопротивлением 40 ом из нихромовой проволоки  $d=0,2$  мм, намотанной на стеклянную или медную трубочку, изолированную бакелитом. Мощность нагревателя  $0,3 \div 0,4$  вт определяли по току и напряжению приборами класса 0,2 (вольтметром М106 и амперметром М104).

При проведении опыта температуру образца контролировали в центре и по краям его цилиндрической поверхности. В различных опытах она различалась на  $0,05 \div 0,2$  град. Малый перепад температуры на поверхности образца свидетельствует о том, что на любой цилиндрической поверхности внутри образца она также имеет одинаковое значение и что при расчетах применимы формулы для неограниченной трубы.

\* Кириченко Ю. А., Олейник Б. Н., Чадович Т. З., Устройство для определения теплопроводности, Авт. свид., кл. G 01 K, 42<sup>г</sup>, 12<sup>оз</sup>, № 156323.

Кроме того, был изготовлен образец  $d=40$  мм и  $l=280$  мм из двух половинок. По центру каждой половинки профрезеровали канавки для термоэлектродов глубиной 0,15 мм и шириной 0,3 мм и для нагревателя — радиусом 2 мм. Нагреватель этого образца отличался от предыдущего сопротивлением (90 ом), выделяемой мощностью ( $0,5 \div 0,6$  вт) и длиной. После монтажа нагревателя и термопар обе половинки склеивали клеем, приготовленным из исследуемого материала, растворенного в дихлорэтане.

На цилиндрическую поверхность образца, так же как и в первом случае, была намотана резиновая трубка, а торцы теплоизолированы пенопластом.

Результаты разработки методики определения  $\lambda$  приведены на рис. 2. Большая схожесть температурных зависимостей 3 и 4 коэффициента теплопроводности  $\lambda$ , чем зависимостей 2 и 3, свидетельствует о влиянии торцовых эффектов на точность определения  $\lambda$ . Для зависимости 4 получена формула\*

$$\lambda = 0,184(1 + 3,1 \cdot 10^{-4}t) \text{ вт/(м} \cdot \text{град)}. \quad (1)$$

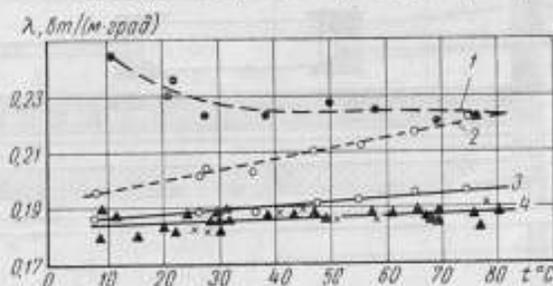


Рис. 2. Температурные зависимости (1-4) коэффициента теплопроводности партии I полиметилметакрилата (к вопросу о методике измерения). 1 — образец без термостатирования боковой поверхности и без изоляции торцов (●); 2 — с термостатированием боковой поверхности, но без изоляции торцов (○); 3 — результат введения поправок к зависимости 2 на теплопотери с неизолированных торцов образца (□); 4 — образец с термостатированием боковой поверхности и изоляцией торцов.

▲ — образец с  $l=120$  мм, × — образец с  $l=280$  мм.

С помощью описанной выше методики были исследованы коэффициенты теплопроводности двух партий полиметилметакрилата: I — с плотностью  $1179 \text{ кг/м}^3$  и II — с плотностью  $1180 \text{ кг/м}^3$ . Данные о партии I опубликованы в работе [2]. Исследования температурных зависимостей партии II были проведены на двух одинаковых образцах (условно обозначим их № 1 и 2) с  $l=120$  мм и  $d=40$  мм. Образец № 1 исследован в интервале  $25 \div 80^\circ \text{C}$  (на установке, описанной в [1]), а № 2 — в интервале  $22 \div 78^\circ \text{C}$  в термостате (рис. 3). Полученные на этих образцах температурные зависимости  $\lambda$  (рис. 4) выражаются формулами:

$$\lambda = 0,173(1 + 2,2 \cdot 10^{-4}t) \text{ вт/(м} \cdot \text{град)}; \quad (2)$$

$$\lambda = 0,171(1 + 1,7 \cdot 10^{-4}t) \text{ вт/(м} \cdot \text{град)} \quad (3)$$

и усредненная температурная зависимость

$$\lambda = 0,172(1 + 1,8 \cdot 10^{-4}t) \text{ вт/(м} \cdot \text{град)}. \quad (4)$$

\* Все температурные зависимости, полученные в настоящей работе, построены методом наименьших квадратов.

Средняя квадратичная погрешность построения зависимости (4) составляет 1,2% и вычислена по формуле\*

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\lambda_i}{\bar{\lambda}} - 1 \right)^2} \cdot 100\%$$

где  $\lambda_i$  — экспериментальное значение  $\lambda$ ;

$\bar{\lambda}$  — соответствующее значение  $\lambda$  на аналитической прямой;

$n$  — число измерений (экспериментальных точек).

Разброс экспериментальных точек около усредненной прямой для

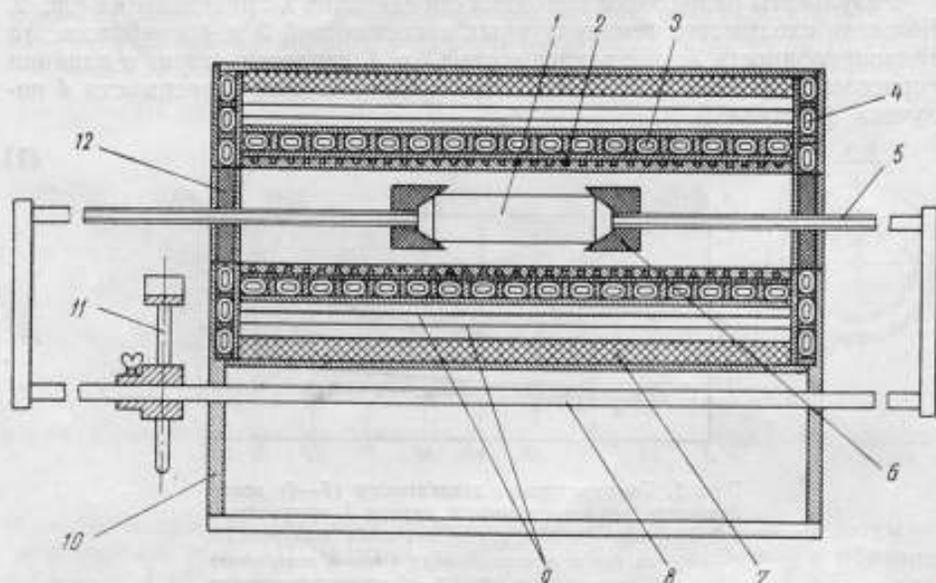


Рис. 3. Термостат для измерения коэффициента теплопроводности до 400° С.

1 — образец; 2 — медная трубка, на которую намотана нихромовая проволока в фарфоровой изоляции; 3 и 4 — медные трубки, через которые пропускается вода для поддержания температуры до 100° С; 5 и 6 — держатель, состоящий из металлической трубки и цилиндрического наконечника из асбестоцемента; 7 — тепловая изоляция; 8 — штанга для крепления держателей; 9 — явраны; 10 — подставка печи; 11 — монтажный столик; 12 — крышка печи.

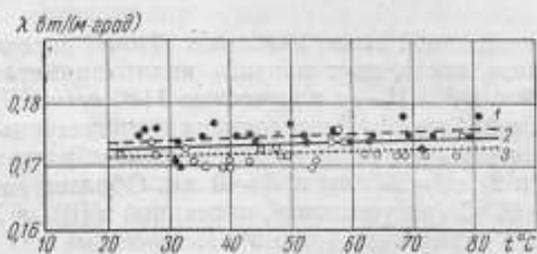


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности партии II полидиметилметакрилата:

1 — по уравнению (2); 2 — усредненная зависимость по уравнению (4); 3 — по уравнению (3).  
● — образец № 1, ○ — образец № 2.

\* Все погрешности построения температурной зависимости коэффициентов тепло- и температуропроводности в данной работе вычислены аналогичным способом.

двух образцов характеризует случайную погрешность, возникающую из-за нестабильности внешнего температурного поля, заделки термпар в образце, неравномерности температурного поля около нагревателя, и при применении разработанной методики может составлять  $\pm 1,0 \div 1,5\%$ . Погрешности определения координат отверстий, равные  $\pm 1,5\%$ , и разности температур, также равные  $\pm 1,5\%$ , частично входят в эту погрешность. Суммарная случайная квадратичная погрешность определения  $\lambda$  может быть оценена значением  $\pm 2,5\%$ .

На рис. 5 приведены результаты определения  $\lambda$ , полученные во ВНИИМ и в Ленинградском институте механики и оптики (ЛИТМО) на одной и той же партии полиметилметакрилата, а также для сравнения приведены данные ряда литературных источников [3—5].

Расхождение результатов измерений  $\lambda$  по двум партиям, выполненных во ВНИИМ, превышает указанную выше удвоенную погрешность определения  $\lambda$  каждого из материалов (партий I и II) и для интервала  $20 \div 80^\circ\text{C}$  составляет в среднем 6%. По-видимому, эти расхождения следует объяснить двумя причинами (рис. 5): с одной стороны, при анализе погрешности измерений остались неучтенными систематические погрешности, а с другой, физические свойства материала из этих партий могли быть различны. Если эти расхождения определялись только первой причиной, то систематические погрешности составили бы  $2 \div 5\%$ . Однако в пользу второго объяснения свидетельствует тот факт, что коэффициент температуропроводности партии II также уменьшается в среднем на 5% (рис. 6). Таким образом, можно ожидать, что промышленные образцы полиметилметакрилата могут иметь различные теплофизические свойства, изменения которых от партии к партии материала составляют несколько процентов измеряемой величины.

Результаты ВНИИМ по партии I практически совпадают с данными работ [3, 5] и с данными ЛИТМО по партии II как по абсолютной величине, так и по углу наклона кривых теплопроводности. Характер изменения  $\lambda$  в функции температуры во всех случаях для партии II тот же, что и для партии I\*.

Следует отметить, что измерения, выполненные в работе [4] (кривая 5 на рис. 5), по виду функциональной зависимости коэффициента теплопроводности существенно отличаются от результатов измерений ВНИИМ, ЛИТМО и [3, 5].

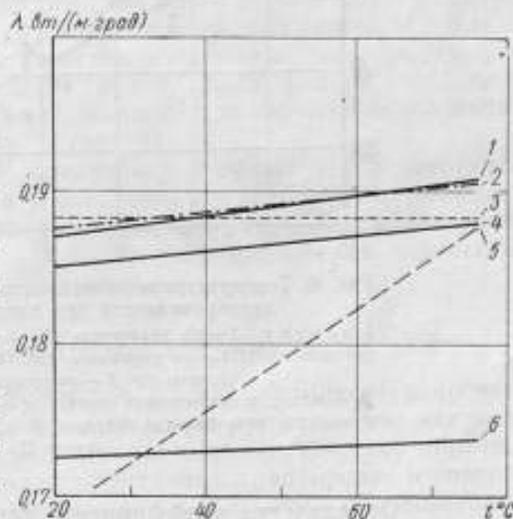


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности полиметилметакрилата. 1 — данные ЛИТМО по партии II; 2 — по работе [5]; 3 — по работе [3]; 4 — данные ВНИИМ, уравнение (1); 5 — по работе [4]; 6 — данные ВНИИМ, уравнение (4).

\* В настоящей статье приведены данные ЛИТМО, которые получены после опубликования предварительных результатов в статье [7].

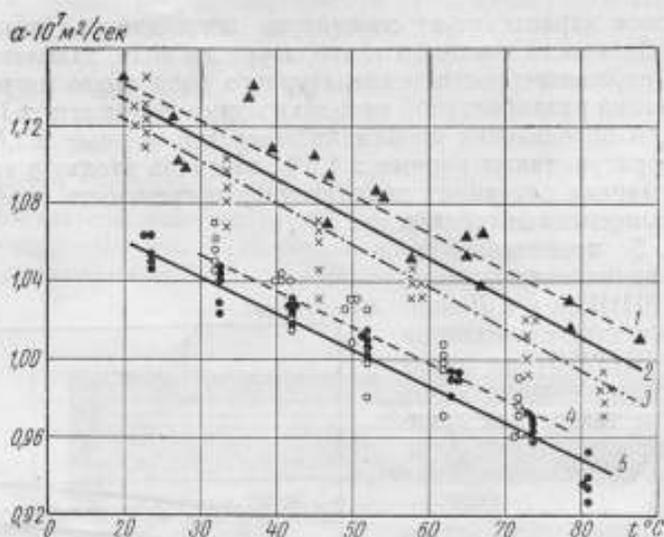


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (по данным ВНИИМ).

I партии: 1 — по уравнению (5); 2 — усредненная зависимость, уравнение (7); 3 — по уравнению (6). II партии: 4 — по уравнению (8); 5 — по уравнению (9).

▲ — метод температурных волн, × — акалориметра (партии I); ○ — метод акалориметра, образец № 1, ● — то же, образец № 2 (партии II).

### Определение коэффициента температуропроводности

При определении коэффициента температуропроводности  $\alpha$  были использованы два метода: метод радиальных температурных волн на разработанной во ВНИИМ аппаратуре [8] и метод акалориметра [9].

Детальные данные по определению  $\alpha$  партии I приведены в работе [2]. В настоящей статье производится лишь сравнительная оценка  $\alpha$ , полученная для партий I и II полиметилметакрилата (рис. 6).

Температурная зависимость  $\alpha$  партии I, полученная по методу температурных волн по 20 экспериментальным точкам в интервале  $20 \div 88^\circ\text{C}$ , имеет вид

$$\alpha = 1,18 (1 - 0,0016t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек.} \quad (5)$$

Средняя квадратичная погрешность построения зависимости (5) составляет  $\pm 1,5\%$ .

Результаты определения  $\alpha$  этой же партии методом акалориметра по 32 экспериментальным точкам в интервале  $23 \div 83^\circ\text{C}$  со средней квадратичной погрешностью  $\pm 1,2\%$  можно представить в виде уравнения

$$\alpha = 1,17 (1 - 0,0019t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек.} \quad (6)$$

Придавая равный вес уравнениям (5) и (6), получим следующее выражение для обобщенного уравнения

$$\alpha = 1,17_5 (1 - 0,0017_5 t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек.} \quad (7)$$

Соответственно средняя квадратичная погрешность построения этой зависимости равна  $\pm 1,9\%$ .

Партия II исследована только методом акалориметра на двух образцах (№ 1 и 2).

Температурная зависимость для образца № 1, полученная по 29 экспериментальным точкам в интервале  $32 \div 72^\circ\text{C}$ , выражается формулой

$$a = 1,11(1 - 0,0016t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}, \quad (8)$$

средняя квадратичная погрешность которой  $\pm 1,4\%$ .

Аналогичная зависимость для образца № 2, полученная по 35 экспериментальным точкам в интервале  $23 \div 81^\circ\text{C}$ , имеет вид

$$a = 1,10(1 - 0,0017t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}. \quad (9)$$

Средняя квадратичная погрешность ее  $\pm 0,7\%$ .

Расхождение между зависимостями (8) и (9) находится в пределах погрешностей их построения и для оценки свойств всей партии II последнее уравнение можно принять в качестве обобщенной зависимости.

Из сравнения уравнений (7) и (9) видно, что в среднем значение  $a$  партии II примерно на  $5\%$  ниже его значения для партии I при практически одинаковых наклонах прямых (рис. 6).

Таким образом, результаты определения коэффициентов теплопроводности, так же как и результаты исследования коэффициентов температуропроводности, свидетельствуют о том, что различные промышленные партии полиметилметакрилата имеют теплофизические характеристики, отличающиеся на несколько процентов.

#### Стабильность теплофизических свойств

Изучение постоянства коэффициентов тепло- и температуропроводности полиметилметакрилата во времени имеет существенное значение для определения длительности его использования в качестве образцового вещества при теплофизических испытаниях, градуировке и поверке рабочей аппаратуры. С целью длительного наблюдения за свойствами этого материала отобраны образцы из партий I и II, которые будут систематически испытываться на одних и тех же установках через определенные периоды времени.

В результате определений  $\lambda$ , выполненных на образце из партии I ( $d=40$  мм и  $l=280$  мм) в 1964 г. в интервале  $25 \div 79^\circ\text{C}$  по 17 экспериментальным точкам, получено следующее уравнение

$$\lambda = 0,180(1 + 2,9 \cdot 10^{-4}t) \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град}). \quad (10)$$

Средняя квадратичная погрешность построения зависимости (10) составляет  $\pm 1,2\%$ .

Сравнивая зависимость (1), полученную при исследованиях в 1962 г., с зависимостью (10), полученной в 1964 г., видим, что изменение  $\lambda$  не превысило  $2\%$ . Отметим, что и температурный коэффициент для  $\lambda$  также изменился незначительно.

В 1964 г. повторно были выполнены измерения  $a$  на том же образце партии I методом акалориметра в интервале  $24 \div 84^\circ\text{C}$  и результаты представлены в виде

$$a = 1,14(1 - 0,0019t) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}. \quad (11)$$

Средняя квадратичная погрешность построения этого уравнения не превышает  $\pm 1,5\%$ .

Из уравнения (6), полученного в результате исследования этого образца в 1962 г., и уравнения (11) следует, что значение  $a$ , так же как и значение  $\lambda$ , уменьшилось (примерно на  $3\%$ ), что полностью согласуется с законом взаимосвязи этих величин. Однако эти изменения также не превышают погрешности измерений.

Таким образом, из приведенных данных по исследованию коэффициентов тепло- и температуропроводности полиметилметакрилата следует, что в пределах погрешностей измерений указанные теплофизические коэффициенты сохраняют свое значение.

### Выводы

1. Впервые в практике теплофизических испытаний разработаны средства и предложено образцовое вещество — полиметилметакрилат для обеспечения единства и правильности измерений коэффициентов тепло- и температуропроводности для твердых материалов в диапазоне значений:

а) по теплопроводности  $0,1 \div 1,0 \text{ вт/(м}\cdot\text{град)}$ ;

б) по температуропроводности  $(0,5 \div 5) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$ .

Полиметилметакрилат рекомендуется для градуировки и поверки приборов и установок в интервале температур  $20 \div 80^\circ \text{C}$ .

2. Разработанные методы и средства измерения коэффициентов тепло- и температуропроводности позволяют производить аттестацию полиметилметакрилата с погрешностью  $\pm 2 - 3\%$ . Аттестацию образцового вещества следует производить по каждой партии в связи с различиями теплофизических свойств, обусловленных нестабильностью состава исходного сырья, технологического процесса изготовления материала и условиями его дальнейшего хранения.

Постоянство тепловых характеристик промышленных образцов полиметилметакрилата по предварительной оценке сохраняется в течение двухлетнего периода, в пределах погрешностей измерений коэффициентов как теплопроводности, так и температуропроводности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Б. Н., Аппаратура для измерения коэффициента теплопроводности плохих проводников тепла, Новые измерительные приборы и методы их поверки, вып. 10, Стандартгиз, 1962.

2. Кириченко Ю. А., Олейник Б. Н., Чадович Т. З., Теплофизические характеристики полиметилметакрилата, Новые научно-исследовательские работы по метрологии, Инф. сб. № 1, Изд. стандартов, 1961.

3. Shoulberg R. H., Shetter I., The Thermal Conductivity of Polymethylmethacrylate, J. Appl. Polym. Sci. v. 6, No. 23, 1962, p. 32-33.

4. Билль В. С., Автократова Н. Д., Температурные зависимости тепло- и температуропроводности некоторых ненаполненных полимеров, Теплофизика высоких температур, т. 2, № 2, 1964.

5. Eierman K., Hellwege K.-H., Thermal conductivity of high polymers from  $-180^\circ \text{C}$  to  $+90^\circ \text{C}$ , J. Polym. Sci., v. 57, No 165, 1962, p. 99.

6. Куренин В. В., Платунов Е. С., Прибор для скоростных широкотемпературных теплофизических испытаний теплоизоляционных и полупроводниковых материалов (динамический  $\alpha\lambda$ -калориметр), Известия высших учебных заведений, Приборостроение, т. 4, № 5, 1961.

7. Кириченко Ю. А., Групповое исследование теплофизических характеристик полиметилметакрилата, Новые научно-исследовательские работы по метрологии, Инф. сб. № 1, Изд. стандартов, 1961.

8. Кириченко А. А., Метод и аппаратура для измерения коэффициента температуропроводности с помощью температурных волн, Труды институтов Комитета стандартов, вып. 51 (111), 1961.

9. Кондратьев Г. М., Регулярный тепловой режим, Гостехиздат, 1954.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

УДК 621.036.5

И. И. КИРЕНКОВ

ВНИИМ

## ГРАНИЦЫ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ МЕТОДОМ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ХАРАКТЕРИСТИК

*Рассматривается область применения экспериментальных методов измерения эффективной длины волны в пирометрии и ее ограничения, связанные с особенностями спектральных характеристик оптических устройств.*

Во ВНИИМ разработан и предложен экспериментальный метод определения эффективной длины волны яркостных пирометров, который можно назвать методом пересекающихся спектральных характеристик [1].

Сущность метода заключается в том, что разность двух показаний пирометра при сравнении яркостных температур двух излучателей с пересекающимися спектральными характеристиками зависит от его эффективной длины волны.

В статье В. Е. Финкельштейна [2] рассмотрен вопрос об использовании этого метода в метрологических работах, особенно применительно к точным спектропирометрам. Он пришел к положительному выводу, не приводя его теоретического обоснования.

Рассмотрим случай уравнивания яркостей двух ламп, установленных на скамье спектропирометра. Обе лампы, или одна из них, должны быть снабжены светофильтрами, обеспечивающими пересечение спектральных характеристик. Световой поток  $L$  от лампы, используемый в пирометре, может быть представлен выражением

$$L = \int_0^{\infty} F_{\lambda} \tau_{\lambda}^* \tau d\lambda, \quad (1)$$

где  $F_{\lambda}$  — функция длины волны, зависящая от спектральных характеристик лампы и лучеприемника, от селективности пропускания оптической системы пирометра и от неравномерности дисперсии [3];

$\tau_{\lambda}^*$  — аппаратная функция монохроматора, зависящая от ширины щелей;

$\tau$  — коэффициент пропускания светофильтра, установленного перед лампой;

$\lambda$  — длина волны.

Предположим, что при узких щелях монохроматора яркости обеих

ламп уравнены. При раскрытии щелей до величины  $a$  равенство нарушится, и разность яркостей можно записать так:

$$L_1 - L_2 = \int_0^{\infty} F_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau_1 - \tau_2) d\lambda. \quad (2)$$

Для упрощения предположим, что эксперимент проводится в области спектра, где кривая  $F_{\lambda}$  проходит горизонтально, так что в используемом спектральном интервале  $F_{\lambda} = \text{const}$ . Кроме того, аппаратную функцию  $\tau_{\lambda}$  представим в виде прямоугольника, а не трапеции, как обычно.

Введем обозначение  $\lambda - \lambda_0 = x$ . Тогда уравнение (2) примет вид

$$\Delta L = L_1 - L_2 = F_{\lambda} \tau_0 \int_{-a}^{+a} (\tau_1 - \tau_2) dx, \quad (3)$$

где  $a$  — ширина щелей монохроматора.

Разложим  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в ряд по степеням  $x$ . При рассмотрении эффективной длины волны технических пирометров в работе [1] мы ограничивались членами ряда, содержащими  $x$  в первой степени. Теперь при рассмотрении вопроса о точных измерениях учтем также члены ряда, содержащие более высокие степени  $x$ . Одновременно получим возможность уточнить допустимость прежних выкладок.

Очевидно, что при интегрировании уравнения (3), в нуль обратятся все члены, содержащие нечетные степени  $x$ . Интегрирование и подстановка пределов приводит к выражению

$$\Delta L = F_{\lambda} \tau_0 \left( \frac{d^3 \tau_1}{dx^3} - \frac{d^3 \tau_2}{dx^3} \right) \frac{a^3}{3} + A,$$

где  $A$  — члены, содержащие четвертые и последующие четные производные от  $\tau$  по  $x$ . (В первом приближении эти члены отбросим.)

Принимая на основании формулы (1)

$$L \approx F_{\lambda} \tau_0 \tau_0 \cdot 2a,$$

где  $\tau_0 = \tau_1 = \tau_2$  при  $\lambda = \lambda_0$ , получаем из формулы (3)

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{a^3}{6\tau_0} \left( \frac{d^3 \tau_1}{dx^3} - \frac{d^3 \tau_2}{dx^3} \right). \quad (4)$$

Уравнение (4) убедительно показывает, что в данном эксперименте нарушается равенство яркостей. Это нарушение не связано с изменением эффективной длины волны и вызывается только кривизной спектральной характеристики применяемых светофильтров. В случае пересекающихся характеристик светофильтров нарушение равенства яркостей может быть скомпенсировано перестановкой призмы монохроматора на другую длину волны, что при выполнении эксперимента по [2] приведет к ошибочному отсчету эффективной длины волны.

Очевидно, что все остальные члены четных степеней уравнения (3) (четные производные) также войдут слагаемыми в погрешность, вычисляемую по формуле (4).

Рассмотрим допустимость введенных упрощений. Если отказаться от условия  $F_{\lambda} = \text{const}$ , то при интегрировании уравнения (2) в уравнении (4) появится дополнительный член, соответствующий действительному изменению эффективной длины волны, как показано в работах [1] и [2]. Однако это никоим образом не устраняет погрешность, связанную с нелинейностью спектральных характеристик и записанную в уравнении (4). Точно так же, если аппаратную функцию представить в виде трапеции (или другой функции), а не прямоугольника, то изменится лишь

численный коэффициент в уравнении (4), который тогда не будет равен  $1/6$ , но сохранит прежний порядок величины.

Вопрос о количественном влиянии рассматриваемой погрешности проанализируем на примере, приведенном В. Е. Финкельштейном, когда на одном конце скамьи спектропирометра устанавливают вольфрамовую лампу, а на другом — черное тело или вольфрамовую лампу со стеклом ПС-5, приближающим ее излучение в красной части спектра к излучению черного тела [4].

Яркость вольфрамовой лампы  $b_1$  можно выразить по формуле Вина через цветовой коэффициент черноты излучения  $\varepsilon_c$  и цветовую температуру  $T_c$

$$b_1 = \varepsilon_c c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T_c} \quad (5)$$

а яркость черного тела (или лампы со стеклом ПС-5) можно представить как

$$b_2 = c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \quad (6)$$

где  $T$  — температура черного тела или яркостная температура лампы со стеклом ПС-5.

Примем, что

$$b_1 = b_2 \quad \text{при} \quad \lambda = \lambda_0 \quad (7)$$

Это соответствует уравниванию яркостей при узких щелях.

Рассчитаем, какое изменение длины волны необходимо, чтобы скомпенсировать неравенство световых потоков, выражаемое уравнением (4). Это изменение длины волны и будет равно искомой систематической погрешности определения эффективной длины волны, возникающей из-за нелинейности спектральных характеристик применяемых оптических деталей.

Из выражений (5) и (6) следует

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \ln \varepsilon_c + \frac{c_2}{\lambda} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right).$$

Дифференцируя это равенство, получим

$$\Delta \ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{c_2}{\lambda^2} \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \Delta \lambda \quad (8)$$

Правая часть уравнения (8) на основании формул (5) и (6) с учетом выражения (7) может быть представлена в виде

$$\ln \varepsilon_c \frac{\Delta \lambda}{\lambda}.$$

Преобразуем левую часть уравнения (8)

$$\Delta \ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta b_1}{b_1} - \frac{\Delta b_2}{b_2} \approx \frac{b_1 - b_2}{b} = \frac{\Delta b}{b}.$$

Учитывая, что для вольфрамовой лампы

$$-\ln \varepsilon_c = -\ln 0,32 = 1,17 \approx 1,$$

и задаваясь допустимым значением  $\Delta \lambda = 0,2$  нм при  $\lambda = 650$  нм, получим допустимое значение погрешности, выраженной уравнением (4).

$$\frac{\Delta b}{b} \approx \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \leq 0,0003 = 0,03\% \quad (9)$$

Из уравнения (4) следует, что условие (9) будет выполнено, если в пределах используемого спектрального интервала (на его краях) максимальное взаимно не скомпенсированное отклонение от линейного закона спектральных характеристик светофильтров не превысит

$$\frac{1}{2\tau_0} \left( \frac{d^2\tau_1}{d\lambda^2} - \frac{d^2\tau_2}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=\lambda_0} a^2 < 0,1\%. \quad (10)$$

Обеспечить линейность светофильтров или взаимную компенсацию их нелинейности с точностью до 0,1% практически невозможно.

Даже при выполнении эксперимента без применения светофильтров (если на скамье спектропиromетра устанавливать черное тело и вольфрамовую лампу без светофильтра) указанные затруднения преодолеть сложно, учитывая указанные высокие требования к линейности (не более 0,1%). Необходимо, во-первых, учитывать ощутимую селективность излучения вольфрама. Кроме того, принимая во внимание потери на отражение приблизительно по 4% на каждой оптической поверхности и на поглощение по 1% на каждый сантиметр слоя стекла, трудно рассчитывать на компенсацию с точностью 0,1% селективности потерь света в колбе лампы и в тех оптических деталях спектропиromетра, где пучки света от сравниваемых источников проходят по различным путям. Очевидно, что при таких строгих требованиях неселективность оптических устройств нуждается в каждом случае в тщательной проверке, при которой сложно обеспечить необходимую точность.

Для подтверждения изложенной выше теории автором статьи при участии А. А. Сеньченковой был поставлен контрольный эксперимент. На скамье спектропиromетра СП-4К [5] были установлены и накалены до 1700°С две температурные лампы. Монохроматор был установлен на длину волны  $\lambda = 0,54$  мкм. Так как стекло марки ПС-5 не предназначено для этой области спектра, то вместо него перед одной из ламп устанавливали светофильтр ЖЗС-4 или СС-2. Светофильтр ЖЗС-4 имеет в этой области спектра выпуклую спектральную характеристику пропускания ( $d^2\tau/d\lambda^2 < 0$ ), а светофильтр СС-2 — вогнутую ( $d^2\tau/d\lambda^2 > 0$ ).

Сначала при ширине щелей 0,4 мм, регулируя силу тока, добивались уравнивания яркостей одной лампы со светофильтром и второй лампы без светофильтра. Затем ширина входной и выходной щелей была увеличена до 0,7 мм и 2,5 мм соответственно, после чего равенство яркостей восстанавливалось поворотом призм монохроматора. При эксперименте со светофильтром ЖЗС-4 потребовалось изменить установленную длину волны на +4,6 нм, а со светофильтром СС-2 — на -26 нм. Полученные значения и перемена знака убедительно подтверждают указанные выше теоретические выводы.

Поэтому определение эффективной длины волны методом пересекающихся характеристик, изложенным в [1], представляется неприемлемым для метрологических работ, несмотря на оптимистическое высказывание В. Е. Финкельштейна в работе [2].

В случае определения эффективной длины волны технических яркостных пиromетров, рассмотренном в [1], решение задачи облегчается, так как при этом требования к точности иные: допускается погрешность  $\pm 10 - 20$  нм вместо  $\pm 0,1 - 0,2$  нм. Соответственно некомпенсированная нелинейность, выражаемая неравенством (10) или уравнением (4), может достигать 10%. В этом случае можно пренебречь селективностью вольфрама и оптических деталей и приближенно, например расчетом по номинальным спектральным характеристикам, учесть нелинейность светофильтров. Такой ориентировочный расчет для светофильтров ПС-9 и СЗС-15, использованных при выполнении указанных в [1] экспериментов, приводит к значению рассматриваемой погрешности, равному приблизительно 5 нм, что допустимо для технических пиromетров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киренков И. И., Лапина Э. А., Новый метод определения эффективных длин волн визуальных и фотозлектрических яркостных пирометров, «Измерительная техника», № 4, 1959.
2. Фикельштейн В. Е., Точное определение эффективной длины волны спектропирометра, «Измерительная техника», № 1, 1964.
3. Киренков И. И., Эффективная длина волны фотозлектрического спектропирометра, «Измерительная техника», № 6, 1963.
4. Гордов А. Н., Киренков И. И. и Лапина Э. А., Новый метод поверки оптических пирометров, «Измерительная техника», № 2, 1955.
5. Киренков И. И., Крахмальникова Г. А., Спектропирометрическая установка для построения температурной шкалы фотозлектрическим методом, Труды институтов Комитета стандартов, вып. 71 (131), 1963.

Поступила в редакцию  
8/VI 1964 г.

ОБ АДДИТИВНОСТИ ПИРОМЕТРИЧЕСКИХ ПОГЛОЩАЮЩИХ  
СВЕТОФИЛЬТРОВ

В статье рассмотрен вопрос о возможности сложения пирометрических ослаблений светофильтров, спектральный коэффициент пропускания которых изменяется по закону  $\tau_\lambda = \exp(-\alpha c_2/\lambda)$ .

Для измерения высоких температур в метрологической практике широко используют поглощающие светофильтры. При этом излучение от высокотемпературного источника с неизвестной температурой  $T$ , предварительно уменьшенное с помощью поглощающего светофильтра, сравнивают с излучением эталонного источника с известной температурой  $S$ . Затем находят неизвестную температуру  $T$ , используя основное уравнение оптической пирометрии

$$\int_0^\infty b_{\lambda, T} \tau'_\lambda v_\lambda \tau_\lambda d\lambda = \int_0^\infty b_{\lambda, S} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda, \quad (1)$$

где  $b_{\lambda, T}$  — спектральная яркость черного тела с неизвестной температурой  $T$ ;

$b_{\lambda, S}$  — спектральная яркость того же тела с известной температурой  $S$ ;

$\tau'_\lambda$  — спектральный коэффициент пропускания поглощающего стекла для света длины волны  $\lambda$ ;

$\tau_\lambda$  — то же для оптической системы пирометра;

$v_\lambda$  — спектральная чувствительность приемника излучения.

В том случае, когда зависимость между яркостью и температурой с достаточной степенью точности описывается формулой Вина

$$b_{\lambda, T} = c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T}, \quad (2)$$

можно при нахождении неизвестной температуры  $T$  вместо уравнения (1) использовать уравнение

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda_{S, T}}{c_2} \ln \tau_T, \quad (3)$$

где  $\lambda_{S, T}$  — эффективная длина волны при экстраполяции от  $S$  к  $T$ ;

$\tau_T$  — суммарный коэффициент пропускания поглощающего стекла в спектральной области, используемой пирометром, определяемый по формуле

$$\tau_T = \frac{\int_0^{\infty} c_{1\lambda} \delta e^{-c_2/\lambda T} \tau'_\lambda v_\lambda \tau_\lambda d\lambda}{\int_0^{\infty} c_{1\lambda} \delta e^{-c_2/\lambda T} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda} \quad (4)$$

Как следует из равенства (4), суммарный коэффициент пропускания поглощающего стекла зависит не только от температуры исследуемого источника, но и от спектрального коэффициента пропускания  $\tau'_\lambda$ .

Зная правую часть равенства (3), которая называется пирометрическим ослаблением, легко определить неизвестную измеряемую температуру  $T$ .

В пирометрической практике для ослабления излучения высокотемпературных источников используют поглощающие светофильтры, предложенные Футом, спектральный коэффициент пропускания  $\tau'_\lambda$  которых удовлетворяет так называемому критерию Фута

$$\lambda \ln \tau'_\lambda = \text{const.}$$

Благодаря этому условию имеется возможность измерять пирометрическое ослабление светофильтров при значительно более низких температурах, чем неизвестные измеряемые температуры, а затем использовать его для расчета этих неизвестных температур.

В настоящее время созданы новые высокотемпературные источники, температура которых намного превышает 10 000°K. Для ослабления излучения от таких источников нужны поглощающие светофильтры значительной плотности, что, в свою очередь, требует для определения их пирометрического ослабления повышения температуры эталонных источников. К сожалению, сейчас еще нет достаточно стабильных эталонных источников с температурами, превышающими 2500°K. Поэтому приходится одно толстое поглощающее стекло заменять несколькими, более тонкими, и отдельно определять пирометрическое ослабление каждого из них. В связи с этим встает вопрос о правомочности сложения пирометрических ослаблений этих тонких поглощающих стекол, чтобы использовать суммарное пирометрическое ослабление для определения неизвестной температуры по формуле (3).

Так как экспериментальная проверка данного вопроса далека от совершенства, решим его теоретически, полагая, что поглощающие светофильтры являются светофильтрами, предложенными Футом, а яркость меняется с температурой по закону Вина.

Таким образом, необходимо показать, что светофильтры, спектральный коэффициент пропускания которых меняется по закону  $\tau'_\lambda = e^{\alpha c_2/\lambda}$ , где  $\alpha = \text{const}$ , удовлетворяют условию

$$\ln \tau_T [(\tau'_\lambda)^n] = n \ln \tau_T (\tau'_\lambda), \quad (5)$$

где  $\tau_T$  — суммарный коэффициент пропускания;

$n$  — число светофильтров.

Для простоты изложения будем предполагать, что светофильтры имеют одинаковую пропускаемую способность. Представим уравнение (5) в виде

$$n \ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \tau'_\lambda v_\lambda \tau_\lambda d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda} = \ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_\lambda \tau_\lambda (\tau'_\lambda)^n d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda}, \quad n > 1. \quad (6)$$

Отсюда находим

$$\left[ \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} d\lambda} \right]^n = \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau'_{\lambda})^n d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda} \quad (7)$$

Вводя обозначение

$$B = \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda, \quad (8)$$

будем иметь

$$B^{\frac{1}{n-1}} \left[ \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau'_{\lambda})^n d\lambda \right]^n = \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} (\tau'_{\lambda})^n v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda \quad (9)$$

Величина  $B$  не зависит от длины волны  $\lambda$  и имеет для данной температуры постоянное значение.

Замечая, что

$$\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau'_{\lambda})^n d\lambda = \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda, \quad (10)$$

где  $\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau'_{\lambda})^n d\lambda$  — световой поток от источника с неизвестной температурой  $T$ , прошедший через  $n$  поглощающих светофильтров.

$\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda$  — световой поток от эталонной лампы сравнения с температурой  $S$ , можно уравнение (9) представить в виде

$$\frac{1}{B^{n-1}} \left[ \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau'_{\lambda})^n d\lambda \right]^n = \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda. \quad (11)$$

Обозначим  $C$  правую часть равенства (11). Она не зависит от длины волны  $\lambda$  и для данного значения  $S$  является постоянной величиной. Перепишем равенство (11) в следующем виде:

$$f(\lambda) \left( \frac{1}{B^{n-1} C} \right)^{\frac{1}{n}} \int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda = 1. \quad (12)$$

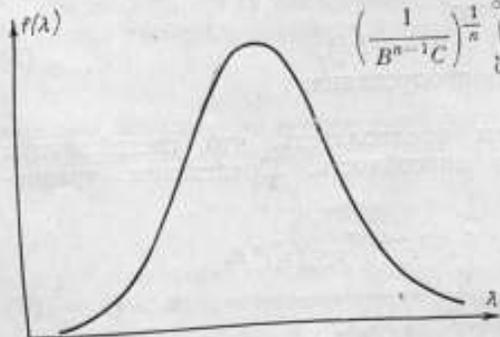


График функции  $f(\lambda) = v_{\lambda} \tau_{\lambda}$ .

График функции  $f(\lambda) = v_{\lambda} \tau_{\lambda}$ , входящей в уравнение (12), в большинстве случаев имеет вид кривой, показанной на рисунке.

Не нарушая общности рассуждения, можно предположить, что

$$f(\lambda) = c\lambda^{-1} e^{-b/\lambda}, \quad (13)$$

где

$$c = (B^{n-1}C)^{\frac{1}{n}} = \text{const}, \quad b = \text{const}.$$

Тогда уравнение (12) примет вид

$$\int_0^{\infty} \lambda^{-6} e^{-\frac{1}{\lambda} \left( \frac{c_2}{T} + b \right)} \tau'_2 d\lambda = 1. \quad (14)$$

Этому равенству спектральная характеристика светофильтров, предложенных Футом, удовлетворяет.

Действительно, подставляя в уравнение (14) значение  $\tau'_2 = e^{ac_2/\lambda}$ , получим

$$\int_0^{\infty} \lambda^{-6} e^{-\frac{1}{\lambda} \left( \frac{c_2}{T} + b + ac_2 \right)} d\lambda = 1. \quad (15)$$

Так как

$$\int_0^{\infty} \lambda^{-6} e^{-\frac{1}{\lambda} \left( \frac{c_2}{T} + b + ac_2 \right)} d\lambda = \frac{48}{\left( \frac{c_2}{T} + b + ac_2 \right)^5},$$

то при поглощающем стекле со спектральным коэффициентом пропускания вида

$$\frac{\left( \frac{c_2}{T} + b + ac_2 \right)^5}{48} e^{ac_2/\lambda} \quad (16)$$

условие (5) или эквивалентное ему условие (6) будет выполнено.

Может возникнуть вопрос относительно постоянного для данной температуры  $T$  множителя

$$a = \frac{\left( \frac{c_2}{T} + b + ac_2 \right)^5}{48}.$$

Как показано ниже, спектральный коэффициент пропускания  $\tau'_2$  поглощающих светофильтров, предложенных Футом, удовлетворяет уравнению (14), а тем самым и исходному уравнению (6), с точностью до упомянутого постоянного множителя  $a$ . Но этот же коэффициент удовлетворяет уравнению (6) и без какого-либо постоянного множителя.

Действительно, подставляя в уравнение (6) выражение (16), найдем

$$\ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \tau'_2 \tau'_2 a d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \tau'_2 \tau'_2 d\lambda} = \ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \tau'_2 \tau'_2 a^n d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} \tau'_2 \tau'_2 d\lambda}. \quad (17)$$

Так как множитель  $a$  не зависит от длины волны и является постоянным для данной температуры, то уравнение (17) идентично уравнению (6).

Аналогично решается вопрос относительно возможного влияния на условие аддитивности отражения на гранях поглощающих светофильтров.

Итак, показана возможность сложения пирометрических ослаблений нескольких стекол, спектральный коэффициент пропускания которых меняется по формуле Фута, если производится измерение температуры источника с яркостью, изменяющейся с температурой по закону Вина.

Необходимо заметить, что этот результат получен без учета влияния многократных отражений лучей, возникающих между плоскостями двух пластинок стопы светофильтров, которые могут нарушать аддитивность пирометрических ослаблений. Следует отметить, что влияние многократных отражений на величину пирометрического ослабления стопы светофильтров очень мало для того количества стекол, которое используется для практических целей. Так, путем расчетов установлено, что пирометрическое ослабление стопы светофильтров с учетом многократных отражений отличается от ослабления без учета этих отражений на величину, не превосходящую  $0,30 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  для длины волны  $\lambda = 0,7 \text{ мкм}$ , если стопа сложена из 5 светофильтров, т. е. погрешность от многократных отражений лучей значительно меньше погрешности определения пирометрического ослабления светофильтров.

Так как практически даже для измерения температур источников порядка 40 000 — 60 000°K вполне достаточно кассеты, состоящей из двух—трех поглощающих светофильтров, то пренебрежение многократными отражениями вполне обосновано. Если же необходимо учесть многократные отражения, то условие аддитивности должно принять следующий вид:

$$\ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau_{\lambda}')^n (1-r)^{2n} \left( \sum_{p=0}^{\infty} r^{2p} \right)^{n-1} d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda} =$$

$$= n \ln \frac{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} (\tau_{\lambda}') (1-r)^2 \left( \sum_{p=0}^{\infty} r^{2p} \right)^{1-\frac{1}{n}} d\lambda}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda}, \quad (18)$$

где  $r$  — коэффициент отражения.

Этому условию, очевидно, легко удовлетворить практически, для чего необходимо определять пирометрическое ослабление каждого из  $(n-1)$  светофильтров, кроме первого, образующих стопу из  $n$  стекол, вместе с тонким дополнительным стеклом из того же материала, что и поглощающие фильтры, и достаточно тонким, чтобы несущественно увеличивать температуру источника визирования.

Благодаря этому дополнительному стеклу многократные отражения, наблюдающиеся между соседними стеклами стопы светофильтров, будут экспериментально учтены. А так как равенства (6) и (18) равнозначны, то упомянутый выше вывод справедлив и при учете многократных отражений светового потока.

### РАСЧЕТ ПОГЛОЩАЮЩИХ ПИРОМЕТРИЧЕСКИХ СВЕТОФИЛЬТРОВ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

В статье рассматривается метод расчета спектрального коэффициента пропускания поглощающих светофильтров, которые удовлетворяют условию аддитивности в области температур, где несправедлива формула Вина. Показано, что для измерения температур в этой области, при наличии дополнительного поглощающего светофильтра, спектральный коэффициент пропускания которого зависит от измеряемой температуры, могут быть использованы обычные стекла, удовлетворяющие критерию Фуа.

Согласно положению о Международной практической температурной шкале (МПТШ) [1] температура  $T$  выше точки затвердевания золота определяется по формуле

$$\frac{I_T}{I_{T_3}} = \frac{e^{c_2/\lambda T} - 1}{e^{c_2/\lambda T_3} - 1}, \quad (1)$$

где  $I_T$  и  $I_{T_3}$  — энергии излучения при длине волны  $\lambda$  черного тела при искомой температуре  $T$  и температуре затвердевания золота  $T_3$ , выраженной в градусах Кельвина;

$c_2 = \text{const} = 1,438 \text{ см} \cdot \text{град}$ .

В метрологической практике для измерения отношения интенсивностей излучения двух тел часто применяют поглощающие фильтры. При этом их коэффициент пропускания определяют с помощью специального эксперимента. Применяя такой фильтр и уравнивая интенсивности излучения двух тел (с температурой  $T$  и известной температурой  $T_0$ ), находят температуру  $T$  по формуле

$$[e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1} \tau'_\lambda = [e^{c_2/\lambda T_0} - 1]^{-1}. \quad (2)$$

Если в пирометре используется не монохроматический световой поток, как это предполагается в уравнении (2), а некоторая спектральная область, то температуру  $T$  определяют из уравнения

$$\int_0^\infty b_{\lambda, T}^0 \tau'_\lambda \tau_\lambda v_\lambda d\lambda = \int_0^\infty b_{\lambda, T_0}^0 \tau_\lambda v_\lambda d\lambda, \quad (3)$$

где  $b_{\lambda, T}^0$  и  $b_{\lambda, T_0}^0$  — спектральные яркости черного тела при температурах  $T$  и  $T_0$ ;

$\tau'_\lambda$  — коэффициент пропускания света длины волны  $\lambda$  для поглощающего стекла;

$\tau_\lambda$  — то же для оптической системы пирометра;  
 $v_\lambda$  — спектральная чувствительность приемника излучения.

При низких температурах, когда зависимость между яркостью и температурой с достаточной степенью точности описывается уравнением Вина

$$b_{\lambda, T}^0 = c_1 \lambda^{-5} \exp[-c_2/\lambda T], \quad (4)$$

вместо уравнения (3) можно пользоваться уравнением

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda_{T, T_0}}{c_2} \ln \tau_T, \quad (5)$$

где  $\lambda_{T, T_0}$  — эффективная длина волны при экстраполяции от  $T_0$  к  $T$ ;  
 $\tau_T$  — суммарный коэффициент пропускания поглощающего стекла в спектральной области, используемой пирометром для излучения черного тела с температурой  $T$ ;  $\tau_T$  определяется по формуле

$$\tau_T = \frac{\int_0^\infty b_{\lambda, T}^0 v_\lambda \tau'_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty b_{\lambda, T}^0 v_\lambda \tau_\lambda d\lambda}. \quad (6)$$

Зная первую часть равенства (5), которая носит название пирометрического ослабления, легко определить неизвестную температуру  $T$ . В пирометрической практике используются поглощающие светофильтры, коэффициент пропускания  $\tau'_\lambda$  которых удовлетворяет так называемому критерию Фуга [2]

$$\lambda \ln \tau_\lambda = \text{const}. \quad (7)$$

Благодаря этому критерию можно измерять пирометрическое ослабление светофильтров при более низких температурах и использовать полученное значение для расчета неизвестной измеряемой температуры  $T$  [3].

При метрологических работах в области очень высоких температур нужны поглощающие светофильтры значительной плотности, что, в свою очередь, требует для определения (измерения) их пирометрического ослабления повышения температуры эталонных источников. К сожалению, сейчас еще не имеется достаточно стабильных эталонных источников высокой температуры. Поэтому необходимо одно толстое поглощающее стекло заменить несколькими, но более тонкими, и отдельно определить пирометрическое ослабление каждого из них. Коэффициент пропускания  $\tau_T$  таких стекол для используемого спектрального интервала должен удовлетворять условию аддитивности

$$\ln \tau_T [(\tau'_\lambda)^n] = n \ln \tau_T (\tau'_\lambda). \quad (8)$$

При температурах до 3000°K, когда справедлива формула Вина, условие (8) выполняется, если, следуя предложению Фуга, принять

$$\tau'_\lambda = e^{-\alpha c_2/\lambda},$$

где  $\alpha = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$ .

Чтобы условие (8) выполнялось и для области температур, больших 3000°K, где яркость выражается по формуле Планка

$$b_{\lambda, T}^0 = c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1}, \quad (9)$$

необходимо найти новое выражение для  $\tau'_\lambda$ .

В связи с этим предстоит найти любую функцию  $\tau'_\lambda(\lambda)$ , удовлетворяющую условию

$$\begin{aligned} \ln \frac{\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau'_\lambda [\tau'_\lambda(\lambda)]^n d\lambda}{\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda} = \\ = n \ln \frac{\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau'_\lambda(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda}, \end{aligned} \quad (8')$$

где  $n$  — число поглощающих стекол, имеющих одну и ту же спектральную характеристику, т. е.

$$\tau'_\lambda(1) = \tau'_\lambda(2) = \dots = \tau'_\lambda(n)(\lambda) = \tau'_\lambda(\lambda).$$

Решение этой задачи осуществим следующим образом. Обозначим

$$\left. \begin{aligned} x(\lambda) &= v_\lambda(\lambda) \tau_\lambda(\lambda), \\ f(\lambda) &= \tau'_\lambda(\lambda). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Тогда уравнение (8') примет вид

$$\ln \frac{\int_0^\infty \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda) f^n(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda) d\lambda} = n \ln \frac{\int_0^\infty \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda) d\lambda}. \quad (11)$$

Очевидно, что  $0 \leq f(\lambda) \leq 1$  при  $0 \leq \lambda < \infty$ .

Вводя обозначение

$$\Phi(\lambda) = \frac{\lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda)}{\int_0^\infty \lambda^{-5} [e^{c_2 d/\lambda T} - 1]^{-1} x(\lambda) d\lambda}, \quad (12)$$

перепишем уравнение (11) в следующем виде:

$$\int_0^\infty f^n(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda = \left[ \int_0^\infty f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \right]^n \quad (13)$$

или

$$\frac{\int_0^\infty f^n(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda}{\left[ \int_0^\infty f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \right]^n} = 1 \quad (14)$$

Введем новую неизвестную функцию

$$\varphi(\lambda) = \frac{f(\lambda) \sqrt[n]{\Phi(\lambda)}}{\int_0^{\infty} f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda}, \quad (15)$$

представим уравнение (14) в следующем виде

$$\int_0^{\infty} \varphi^n(\lambda) d\lambda = 1. \quad (16)$$

Так как нас интересует функция  $f(\lambda)$ , удовлетворяющая условиям (11) и  $0 \leq f(\lambda) \leq 1$ , то достаточно ограничиться каким-нибудь одним частным решением уравнения (16). Таким решением может быть функция

$$\varphi^n(\lambda) = \frac{1}{C} e^{-C\lambda}, \quad (17)$$

где  $C$  — постоянная.

Пусть  $C = 1$ , тогда будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \varphi^n(\lambda) &= e^{-\lambda} \\ \varphi(\lambda) &= \sqrt[n]{e^{-\lambda}} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Подставив найденное значение  $\varphi(\lambda)$  в уравнение (15), получим

$$f(\lambda) \sqrt[n]{\Phi(\lambda)} = \sqrt[n]{e^{-\lambda}} \int_0^{\infty} f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda. \quad (19)$$

или

$$f(\lambda) = \sqrt[n]{\frac{e^{-\lambda}}{\Phi(\lambda)}} \int_0^{\infty} f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda, \quad (20)$$

где  $\Phi(\lambda)$  — известная функция  $\lambda$ , определяемая по уравнению (12).

Функция (20) и есть искомая, удовлетворяющая условно аддитивности (8). В самом деле, положив  $\tau_{\lambda} = f(\lambda) = a$  при  $\lambda = \lambda_i$ , будем иметь

$$f(\lambda_i) = a = \sqrt[n]{\frac{e^{-\lambda_i}}{\Phi(\lambda_i)}} \int_0^{\infty} f(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda, \quad (21)$$

где  $\int_0^{\infty} f(\lambda) \Phi(\lambda, T) d\lambda = C_1$ , величина, зависящая только от параметра  $T$ .

Согласно уравнению (21) имеем

$$C_1 = \frac{a}{\sqrt[n]{e^{-\lambda_i} \Phi(\lambda_i)}}.$$

Следовательно,

$$\tau_{\lambda} = C_1 \sqrt[n]{e^{-\lambda} \Phi(\lambda)}, \quad (22)$$

где

$$\Phi(\lambda) = \frac{\lambda^{-5} [e^{c_2 \lambda T} - 1]^{-1} v_{\lambda} \tau_{\lambda}}{\int_0^{\infty} \lambda^{-5} [e^{c_2 \lambda T} - 1]^{-1} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda}.$$

Таким образом, подбирая светофильтры, спектральные коэффициенты которых удовлетворяют условию (22), мы можем сравнивать яркости высокотемпературного источника и эталонной лампы. При этом температуру высокотемпературного источника найдем из уравнения (6), подставив в него известный спектральный коэффициент поглощения светофильтра.

Заметим, что хотя поглощающие стекла со спектральным коэффициентом  $\tau'_\lambda$ , выражаемым уравнением (22), и удовлетворяют условию аддитивности (8), они могут применяться для измерения только определенной температуры  $T$  или же температуры в окрестности  $T$ , так как спектральные характеристики самих стекол следует брать различными в зависимости от температуры излучающего объекта.

### Об использовании стекол Фута для измерения высоких температур

Спектральный коэффициент пропускания стекла, определяемый по уравнению (22) и удовлетворяющий условию аддитивности, зависит от температуры измеряемого источника. Поэтому возникает проблема подбора стекол, спектральные коэффициенты пропускания которых удовлетворяли бы условию аддитивности и в то же время не зависели от температуры излучающего объекта.

Желательно, чтобы эти стекла имели спектральные характеристики, аналогичные спектральным характеристикам стекол Фута. Решение этой проблемы сводится к нахождению функций  $\tau'_\lambda^{(i)}$ , удовлетворяющих уравнению

$$\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau'_\lambda \tau'_\lambda^{(1)} \tau'_\lambda^{(2)} \dots \tau'_\lambda^{(n)}(\lambda) d\lambda = \\ = \int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda S} - 1]^{-1} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda, \quad (23)$$

где  $T$  — измеряемая температура;

$S$  — температура эталонной лампы.

Так как в правой части уравнения (23) фигурирует температура  $S$  эталонной лампы, то для области температур, в которой она работает, можно с высокой степенью точности заменить функцию Планка функцией Вина. При этом уравнение (23) примет вид

$$\int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1} v_\lambda \tau_\lambda f_1(\lambda) f_2(\lambda) \dots f_n(\lambda) d\lambda = \\ = \int_0^\infty c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_\lambda \tau_\lambda d\lambda, \quad (24)$$

где

$$f_1(\lambda) = \tau'_\lambda^{(1)}(\lambda)$$

$$\dots$$

$$f_n(\lambda) = \tau'_\lambda^{(n)}(\lambda).$$

Будем считать, что спектральная характеристика первого поглощающего стекла изменяется по закону

$$f_1(\lambda) = \frac{e^{c_2/\lambda T} - 1}{e^{c_2/\lambda T}} = 1 - \frac{1}{e^{c_2/\lambda T}}. \quad (25)$$

Тогда согласно формуле (25) можем уравнению (24) придать вид

$$\int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} v_{\lambda} \tau_{\lambda} f_2(\lambda) \dots f_n(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda. \quad (26)$$

Это интегральное уравнение подобно уравнению, используемому для определения неизвестной температуры, когда справедлива формула Вина.

Пусть

$$f_2(\lambda) = \dots = f_n(\lambda) = f(\lambda),$$

а функция  $f(\lambda)$  берется в форме Фута [2], т. е.  $f(\lambda) = e^{\alpha c_2/\lambda}$ , где  $\alpha = \text{const} < 0$ .

Тогда уравнение (26) примет вид

$$\int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} e^{\alpha c_2/\lambda (n-1)} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda = \int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda$$

или

$$\int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda} \left[ \alpha (n-1) - \frac{1}{T} \right]} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda = \int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda S} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda. \quad (27)$$

Подынтегральные выражения в правой и левой частях уравнения (27) отличаются друг от друга только показателем степени  $e$ . Если эти показатели равны, т. е. если

$$\alpha (n-1) = \frac{1}{T} - \frac{1}{S},$$

или

$$\alpha = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{S} \right], \quad (28)$$

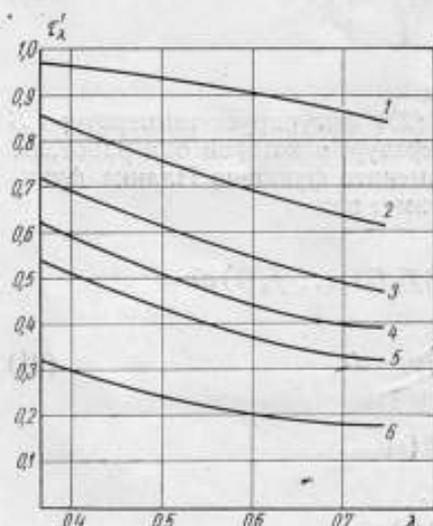


Рис. 1. Зависимость спектрального коэффициента пропускания  $\tau'_{\lambda}$  дополнительного стекла от длины волны  $\lambda$ .

Кривая 1 — для  $T = 10\ 000^\circ\text{K}$ , 2 — для  $T = 20\ 000^\circ\text{K}$ , 3 — для  $T = 30\ 000^\circ\text{K}$ , 4 — для  $T = 40\ 000^\circ\text{K}$ , 5 — для  $T = 50\ 000^\circ\text{K}$ , 6 — для  $T = 100\ 000^\circ\text{K}$ .

то и указанные интегралы также будут равны [3].

Таким образом, можно в качестве поглощающих стекол использовать стекла Фута, вводя только одно дополнительное поглощающее стекло, коэффициент пропускания которого подбирается в зависимости от измеряемой температуры согласно формуле (25). Были произведены расчеты спектральных коэффициентов пропускания дополнительных стекол при  $10\ 000^\circ\text{K} < T < 100\ 000^\circ\text{K}$  и  $0,36 < \lambda < 0,74$  мкм.

Результаты этих расчетов представлены на рис. 1. С помощью каталога цветного стекла легко подобрать стекла, коэффициенты пропускания которых для определенного интервала длин волн такие же, как и у дополнительных стекол. Так, например, при длинах волн от 0,56 до 0,70 мкм для  $T = 30\ 000^\circ\text{K}$

может быть использован светофильтр типа НС-6 толщиной 5 мм, для  $T = 40\,000^\circ\text{K}$  — светофильтр НС-6 с толщиной 5,6 мм и для  $T \geq 100\,000^\circ\text{K}$  — светофильтры ЖЗС-1 толщиной  $< 3$  мм. Заметим, что выбранная форма спектральной характеристики дополнительного поглощающего светофильтра не является однозначной. Этот светофильтр можно частично объединить со стеклами Фута. В частности, в качестве такого светофильтра можно применить стекло со спектральной характеристикой, изменяющейся по закону

$$f(\lambda) = e^{\alpha/\lambda^2} - 1/e^{2\alpha/\lambda^2}. \quad (29)$$

Благодаря тому что в знаменателе этой формулы число  $e$  имеет другой показатель, чем в уравнении (25), спектральная характеристика такого стекла (рис. 2) будет заметно отличаться от первоначальной характеристики (25). Это обстоятельство существенно облегчает подбор стекол с требуемыми спектральными характеристиками.

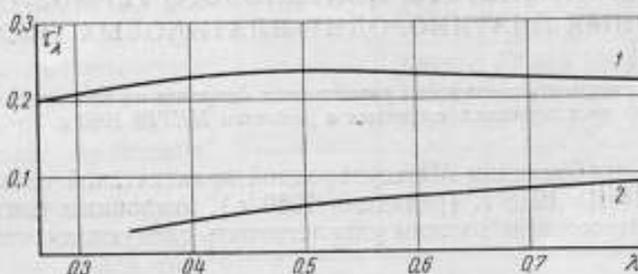


Рис. 2. Зависимость спектрального коэффициента пропускания  $\tau_\lambda$  дополнительного стекла от длины волны  $\lambda$  для температуры  $T = 40\,000^\circ\text{K}$ .  
1 — для  $\alpha = 1/4 S$ ; 2 — для  $\alpha = 1/8 S$ .

### Выводы

1. Получено выражение для спектрального коэффициента пропускания поглощающего стекла, удовлетворяющего условию аддитивности в области высоких температур.

2. Для измерения высоких температур могут быть использованы стекла Фута, если ввести дополнительно поглощающее стекло, коэффициент пропускания которого определенным образом подбирается в зависимости от измеряемой температуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбо Г., Оптическая пирометрия, ОНТИ, 1933.
2. Foote I., Mohler and Fairchild, J. Wash. Acad., v. 7, 1917, p. 545.
3. Крамп Л. И., Юрьев М. И., Дымчатые светофильтры для оптических пирометров, «Точная индустрия», № 9, 10, 1935.
4. Смирнов В. И., Курс высшей математики, т. 4, Физматгиз, 1960.

Поступила в редакцию  
8/VI 1964 г.

### О ПОВЫШЕНИИ ЧИСТОТЫ ПЛАТИНОВОГО ТЕРМОЭЛЕКТРОДА ЭТАЛОННЫХ ПЛАТИНОРОДИЙ-ПЛАТИНОВЫХ ТЕРМОПАР

*Рассматриваются возможности ужесточения допусков на критерии эталонных термопар, принятых в редакции МПТШ 1960 г.*

Согласно требованиям Международной практической температурной шкалы (МПТШ) 1948 г. (редакция 1960 г.), эталонные платинородий-платиновые термопары должны удовлетворять следующим четырем критериям:

$$\frac{R_{100}}{R_0} > 1,3920 \text{ (для платины);} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{Au} = 10\,300 \pm 50 \text{ мкв;} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{Ag} = 1183 + 0,158(\varepsilon_{Au} - 10\,300) \pm 4 \text{ мкв;} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{630,5} = 4766 + 0,631(\varepsilon_{Au} - 10\,300) \pm 8 \text{ мкв,} \quad (4)$$

где  $R_{100}$  и  $R_0$  — значения электрического сопротивления отрезка платиновой проволоки, измеренные соответственно при  $100^\circ\text{C}$  и  $0^\circ\text{C}$ ;

$\varepsilon_{Au}$ ,  $\varepsilon_{Ag}$  и  $\varepsilon_{630,5}$  — значения т.э.д.с. термопары, определяемые экспериментально при эталонировании в постоянных точках золота, серебра и  $630,5^\circ\text{C}$ .

Эти критерии накладывают определенные ограничения на колебания в химическом составе отдельных термоэлектродов термопары и на величину погрешностей при ее эталонировании.

В настоящее время в СССР условно, выраженному критерием (1), удовлетворяют не только эталонные термопары, но и большинство образцовых платинородий-платиновых термопар 1-го и 2-го разрядов. Критерий (2) обычно соблюдается даже несколько строже, чем это предусмотрено МПТШ: значения  $\varepsilon_{Au}$  отклоняются от номинального не более чем на 30 мкв.

Повышение чистоты платиновой ветви термопар, предусмотренное МПТШ в редакции 1960 г. ( $R_{100}/R_0$  повышено с 1,3910 до 1,3920), при сохранении номинального значения  $\varepsilon_{Au}$ , равным 10 300 мкв, требует некоторого понижения содержания родия в положительной ветви. Поэтому, естественно, возник вопрос о влиянии состава термоэлектродов на степень соответствия термопар критериям (3) и (4).

Пытаясь решить этот вопрос, в Свердловском филиале ВНИИИ создали в 1959—1960 гг. группу термоэлектродов, стабилизированных отжигом. В нее входили три платиновых термоэлектродов с отношением  $R_{100}/R_0$ , равным 1,3899 (Pt1), 1,3909 (Pt2) и 1,3922 (Pt3), а также три платинородиевые термоэлектроды (10% родия по номиналу).

Последние были термоэлектрически сличены друг с другом и установлено, что т.э.д.с. электрода PtRh1 на 27 мкв выше, чем электрода PtRh2, и на 52 мкв выше, чем PtRh3. Такие различия соответствуют изменениям содержания родия в сплаве Pt+10% Rh, приблизительно на 0,05% и 0,1%.

При индивидуальном эталонировании термопар случайные погрешности определенных т.э.д.с. могли бы в значительной мере затруднить последующее сравнение между собой градуировочных характеристик. Поэтому все шесть термоэлектродов были сварены рабочими концами в общий спай и изолированы кварцевыми трубками «соломкой». Значения т.э.д.с. определяли для девяти различных парных сочетаний термоэлектродов, погружая все их одновременно в затвердевающий металл (золото, серебро или сурьму). При этом взаимно сличали также т.э.д.с. одноименных термоэлектродов. Поэлектродные сличения были повторены затем в короткой трубчатой печи. Расхождение данных, полученных при поэлектродном сличении в печи, и результатов градуировки термопар в металлах не превышало 2 мкв.

В табл. 1 приведены значения т.э.д.с. для девяти экспериментальных термопар, эталонированных во ВНИИИМ. На основании этих данных была

Таблица 1

Платинородиевые термоэлектроды	t °C	Значения т. э. д. с. термопар, мкв		
		Pt1	Pt2	Pt3
Pt Rh 1	630,5	5 518,8	5 530,3	5 549,9
	960,8	9 097,7	9 115,4	9 147,3
	1063,0	10 275,4	10 296,2	10 331,8
Pt Rh 2	630,5	5 506,2	5 517,5	5 537,0
	960,8	9 075,2	9 092,8	9 124,6
	1063,0	10 248,9	10 269,0	10 305,0
Pt Rh 3	630,5	5 496,9	5 507,6	5 527,1
	960,8	9 053,7	9 071,3	9 103,0
	1063,0	10 223,3	10 243,2	10 279,0

Таблица 2

Платинородиевые термоэлектроды	Отклонения от критерия (3) и (4), мкв		
	Pt 1	Pt 2	Pt 3
Pt Rh 1	- 1,4	- 1,6	- 3,6
	+ 6,1	+ 0,5	- 4,3
Pt Rh 2	- 1,2	- 2,0	- 3,4
	+ 8,9	+ 5,0	- 1,7
Pt Rh 3	- 1,3	- 2,1	- 3,7
	+ 8,9	+ 5,4	- 0,9

Примечание. В числителе — отклонения от критерия (3), в знаменателе — от критерия (4).

Таблица 3

t °C	Т. э. д. с. термопар, мкв			
	№ 117	№ 120	№ 121	Среднее
630,5	5 532	5 530	5 533	5 531,6
960,8	9 116	9 112	9 117	9 115,0
1063	10 295	10 292	10 297	10 294,6
Отклонения:				
от критерия (3)	-3,2	-1,7	-2,5	-2,5
от критерия (4)	0,2	1,0	-0,1	0,4

произведена оценка соответствия термопар критериям (3) и (4). В табл. 2 приводятся значения отклонений фактических разностей ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{Ag}$ ) и ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{630,5}$ ) от соответствующих значений, вычисленных по формулам (3) и (4).

При рассмотрении табл. 2 легко заметить систематический характер влияния состава термоэлектродов термопар на величину и знак отклонений от критериев (3) и (4).

В наилучшем соответствии с критериями (3) и (4) находится термопара PtRh1/Pt2, тогда как термопары с платиной более высокой чистоты дают несколько заниженные, по сравнению с требуемыми, значения ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{Ag}$ ) и ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{630,5}$ ), хотя и укладываются в границы допусков. Однако этот вывод требовал дополнительного подтверждения, так как в градуировку термопар могла быть внесена систематическая погрешность.

В конце 1959 г. во ВНИИМ были эталонированы принадлежащие Свердловскому филиалу ВНИИМ три совершенно новые термопары (типа ППО) с платиновыми термоэлектродными, имеющими  $R_{100}/R_0$  близкое к 1,3920. В табл. 3 приведены результаты их эталонирования и отклонения градуировочных значений т.э.д.с. от критериев (3) и (4).

В табл. 1 термопары этого типа занимают место между PtRh1/Pt2 и PtRh2/Pt3. Совпадение данных, приведенных в табл. 2 и 3, является вполне удовлетворительным.

В 1964 г. во ВНИИМ была создана и эталонирована группа из шести платинородий-платиновых термопар, термоэлектрические характеристики которых даны в табл. 4. По данным организации, изготовляющей термоэлектродные проволоки, платина этих термопар имела отношение  $R_{100}/R_0$ , равное 1,3923. В табл. 5 приведены аналогичные данные о шести термопарах, созданных в 1964 г. Свердловским филиалом ВНИИМ и прошедших в том же году эталонирование во ВНИИМ. Платиновые термоэлектроды термопар этой группы были изготовлены из металла зонной плавки, для которого  $R_{100}/R_0$  не менее 1,3924.

Таблица 4

t, °C	Т. э. д. с. (мкв) термопара						
	№ 1-64	№ 2-64	№ 3-64	№ 4-64	№ 5-64	№ 6-64	Среднее
630,5	5 538,1	5 539,3	5 538,7	5 539,0	5 537,8	5 539,4	5 538,7
960,8	9 123,1	9 126,2	9 125,2	9 125,0	9 125,0	9 124,8	9 125,0
1063	10 304,6	10 308,7	10 308,2	10 307,9	10 307,5	10 306,7	10 307,2
Отклонения: от критерия (3),	-2,2	-1,9	-1,3	-2,3	-1,7	-2,2	-1,9
от критерия (4)	-2,4	-2,1	-1,7	-1,8	-1,0	-2,9	-2,0

Значения т.э.д.с. в табл. 4 и 5 определены как среднее арифметическое из результатов пяти серий измерений. Средняя квадратичная погрешность ряда в любой из точек эталонирования — не более 1 мкв.

Приведенные в табл. 4 и 5 данные подтверждают сделанный ранее вывод: фактические разности ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{Ag}$ ) и ( $\varepsilon_{Au} - \varepsilon_{630,5}$ ) оказываются в среднем на 2 мкв меньше вычисленных по уравнениям (3) и (4), если термопара имеет близкое к 10 300 мкв значение  $\varepsilon_{Au}$ , а платиновый термоэлектрод характеризуется отношением  $\frac{R_{100}}{R_0} > 1,3920$ .

Таблица 5

$t, ^\circ\text{C}$	Т. з. д. с. (мкВ) термопар						
	СБ-1	СБ-2	СБ-3	СБ-4	СБ-5	СБ-6	Среднее
630,5	5 537,8	5 539,2	5 534,4	5 535,5	5 536,9	5 535,0	5 536,3
960,8	9 120,6	9 122,2	9 115,2	9 118,9	9 120,4	9 117,9	9 119,2
1063	10 302,4	10 305,3	10 295,8	10 300,5	10 302,1	10 299,6	10 301,0
Отклонения: от критерия (3)	-1,6	-0,7	-1,7	-1,5	-1,6	-1,3	-1,4
от критерия (4)	-2,9	-2,2	-2,0	-1,3	-2,1	-1,1	-1,9

Изложенное позволяет предложить критерии (2), (3) и (4) в следующем, несколько измененном, виде:

$$\varepsilon_{\text{Au}} = 10\,300 \pm 35 \text{ мкВ};$$

$$\varepsilon_{\text{Au}} - \varepsilon_{\text{Ag}} = 1181 + 0,158 (\varepsilon_{\text{Au}} - 10\,300) \pm 3 \text{ мкВ};$$

$$\varepsilon_{\text{Au}} - \varepsilon_{630,5} = 4764 + 0,631 (\varepsilon_{\text{Au}} - 10\,300) \pm 6 \text{ мкВ}.$$

Повышение требований к чистоте платинового термоэлектрода, по-видимому, приведет к большему единообразию в воспроизведении МПТШ с помощью эталонных термопар. Действительно, изменение  $R_{100}/R_0$  от 1,3910 до 1,3920 уменьшает приблизительно на 25 мкВ в точке затвердевания золота возможный разброс термоэлектрических характеристик применяемой платины. Естественно было бы поэтому несколько уменьшить допустимые отклонения от критерия (2). В противном случае допускается неоправданно большой разброс термоэлектрических характеристик платинородиевого термоэлектрода.

Сужение допуска на т.з.д.с. термопар в точке затвердевания золота даст возможность более строго соблюдать критерии (3) и (4) и соответственно уменьшить допустимые отклонения от них.

## ОБРАЗЦЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОДНОЙ ПЛАТИНЫ

*Изложена рекомендуемая методика изготовления образцов термоэлектродной платины (ОТП) и некоторые правила и нормы их эксплуатации.*

Данные таблиц значений т.э.д.с. различных материалов в паре с платиной применяются в термоэлектрической пирометрии при подборе термоэлектродов термопар с заданными термоэлектрическими характеристиками.

Выбор платины в качестве нормального термоэлектрода объясняется относительным постоянством ее физических свойств, химической инертностью, высокой температурой плавления, отсутствием анизотропии, сравнительной легкостью очистки от примесей и простотой механической обработки.

Известно, однако, что различные партии выпускаемой промышленностью химически чистой платины могут в значительной степени отличаться друг от друга по своим термоэлектрическим свойствам. Так, образцы платины, средний температурный коэффициент сопротивления которых  $\alpha_{0-100}$  лежит в пределах от  $3,900 \cdot 10^{-3}$  до  $3,927 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>, могут развивать в паре друг с другом т.э.д.с., достигающую 70 мкв при 1100°С. Вследствие этого возникают серьезные затруднения при сопоставлении и согласовании результатов многочисленных определений т.э.д.с., выполняемых различными лабораториями.

В Свердловском филиале ВНИИМ была создана группа нормальных платиновых термоэлектродов, положение о которой утверждено приказом директора ВНИИМ № 81-а от 22 июля 1960 г. (см. приложение, стр. 65).

Введение в эксплуатацию группы нормальных платиновых термоэлектродов (ГНПТ) является простым и эффективным средством, обеспечивающим единообразие термоэлектрических измерений на общей для всей страны основе и позволяет решить ряд практически важных задач и в том числе:

- 1) сравнивать, согласовать и статистически обрабатывать результаты термоэлектрических определений, различных по месту и времени их выполнения;
- 2) уточнить термоэлектрические характеристики термоэлектродных материалов и табличных значений т.э.д.с. относительно платины;
- 3) отработать устойчивую технологию производства термоэлектродных материалов и методы контроля их качества, обеспечивающие выпуск более кондиционной продукции;

4) упростить контроль чистоты термоэлектродной платины, в частности, термоэлектродов образцовых и эталонных термонар.

В настоящее время государственные стандарты на выпускаемые в стране термоэлектродные материалы предусматривают обязательное применение платиновых образцов сравнения, для которых должны быть известны значения т.э.д.с. относительно ГНПТ (эти т.э.д.с. в дальнейшем обозначаются символом  $e'_N$ ).

Использование ГНПТ непосредственно для работ с различными техническими материалами привело бы к крайне быстрому загрязнению и выходу их из строя. Поэтому для таких работ могут быть использованы образцы термоэлектродной платины ОТП II класса, связь которых с ГНПТ осуществляется с помощью ОТП I класса.

Первая партия образцов термоэлектродной платины I и II классов для институтов Государственного комитета стандартов, мер и измерительных приборов изготовлена и испытана в Свердловском филиале ВНИИМ. При выполнении этой работы были приняты во внимание результаты выполненных ранее исследований термоэлектродной платины, а также учтен опыт, приобретенный при создании ГНПТ.

### Изготовление и испытания ОТП

Наиболее приемлемым материалом для изготовления ОТП является платиновая проволока диаметром 0,5 мм. Температурный коэффициент электрического сопротивления платины  $\alpha_{0-100}$  должен быть не менее  $3,920 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1}$ , а значение  $e_N^{1100}$  не более 8 мкв для образцов 1-го класса и 15 мкв для образцов 2-го класса. Для удобства образцы термоэлектродной платины рекомендуется делать длиной не менее 1 м.

Отрезки проволоки требуемой длины в течение 30 мин обрабатывают последовательно кипящими 50%-ными растворами КОН и HCl трижды, моют дистиллированной водой, после чего отжигают на воздухе электрическим током при  $1100 \div 1150^\circ \text{C}$ . Отжиг ведут в течение 4 ч, если проволока получена в нагартованном виде, и в течение 1 ч, если она была ранее отожжена заводом-изготовителем.

Контролировать температуру проволоки при этом можно с помощью оптического микропирометра. Устанавливаемая по пирометру яркостная температура должна быть в пределах  $1000 \div 1050^\circ \text{C}$ . Температуру можно оценить также по силе нагревающего тока, при диаметре проволоки 0,5 мм, составляющей  $10,3 \pm 0,1 \text{ а}$ . Нагретую проволоку необходимо оберегать от попадания на нее пыли и дыма.

Отожженный образец армируют двумя одноканальными чистыми фарфоровыми трубками (соломками) равной длины, предварительно прокаленными при температуре  $1100-1200^\circ \text{C}$ . Сложенный вдвое образец помещают в чистую пробирку из плавящего кварца и дополнительно отжигают в трубчатой печи при  $1100 \div 1150^\circ \text{C}$  в течение 2 ч. Перепад температур в зоне отжига не должен превышать 20 град.

После отжига образца с него снимают одну из армирующих фарфоровых трубок. Конец второй фарфоровой трубки, оставленной на термоэлектроде, слегка подогревают и покрывают тонким слоем сургуча. После этого на него надвигают металлическую соединительную муфту с укрепленной в ней упругой кембриковой или хлорвиниловой трубочкой, защищающей от повреждений свободный конец образца.

Изготовленный образец рекомендуется снабдить биркой с выбитыми на ней номером и классом ОТП.

Для испытания ОТП на стабильность термоэлектрической характеристики необходимо определить первоначальное значение его т.э.д.с.

относительно ОТП того же класса при  $1100 \pm 5^\circ \text{C}$ . Измерение т.э.д.с. повторяют после дополнительного отжига испытуемого образца в печи при температуре  $1100^\circ \text{C}$  в течение 8 ч. Глубина погружения рабочей части образца в печь при этом должна быть не менее 400 мм, тогда как при измерениях т.э.д.с. она должна составлять 250—300 мм.

При удовлетворительном качестве платиновой проволоки и изоляционных фарфоровых трубок т.э.д.с. образцов в результате их испытания не должна изменяться более, чем на  $\pm 2$  мкв.

Окончательные значения  $e'_N$  образцов термоэлектрической платины определяют в интервале  $0 \div 1100^\circ \text{C}$  через 100—200 град.

Зависимость  $e'_N$  от температуры обычно близка к линейной и может быть экстраполирована до  $1200^\circ \text{C}$  (для ОТП II класса). Для проволок удовлетворительно однородных, и при отсутствии в измерительной цепи паразитных т.э.д.с. отклонения экспериментальных точек от прямой не должны превышать  $\pm 2$  мкв.

Одновременно с основным ОТП рекомендуется изготавливать аналогичным образом контрольный образец термоэлектродной платины.

### Эксплуатация ОТП

Образцы термоэлектродной платины I класса предназначаются только для определений  $e'_N$  ОТП II класса. ОТП I класса не реже одного раза в 2 года сличают с одним из термоэлектродов, входящих в ГНПТ.

После 10 ч работы при температуре  $1100^\circ \text{C}$  ОТП I класса необходимо сличить в интервале температур от 100 до  $1100^\circ \text{C}$  через каждые 200 град с ОТП того же класса.

Дальнейшее использование ОТП I класса допускается, если изменения первоначальной т.э.д.с. не выходят за пределы  $\pm 5$  мкв. При этом в значения  $e'_N$  вводят соответствующие поправки. В случае изменения т.э.д.с. менее 1 мкв поправки не вводятся.

Назначение ОТП II класса — определение т.э.д.с. термоэлектродных материалов относительно ГНПТ в интервале температур  $0 \div 1100^\circ \text{C}$  и, как исключение, до  $1200^\circ \text{C}$ . Необходимо иметь в виду, что срок службы ОТП при нагревании до  $1200^\circ \text{C}$  сокращается примерно в 5 раз.

Образцы термоэлектродной платины II и I классов сличают только при изготовлении первого из них. В дальнейшем постоянно первоначальной т.э.д.с. проверяют через каждые 20 ч работы ОТП при  $1100^\circ \text{C}$  сличением с контрольным термоэлектродом того же класса. Сроки этих сличений могут быть сокращены в зависимости от условий, в которых работал образец (агрессивности материалов, т.э.д.с. которых определялась, и др.).

По результатам контрольных сличений ОТП каждый раз устанавливают новое значение  $e'_N$ , если обнаруженные изменения т.э.д.с. превосходят 1 мкв. ОТП II класса следует изъять из обращения, если отклонения от первоначального значения  $e'_N$  превышают 10 мкв.

Величина т.э.д.с. какого-либо технического материала относительно ГНПТ определяется как алгебраическая сумма значения  $e'_N$  для ОТП II класса и т.э.д.с., которую развивает в паре с ним испытуемый материал при температуре  $t$ . Во избежание ошибок при определении знака т.э.д.с. рекомендуется испытуемый термоэлектрод подключать к зажиму потенциометра, обозначенному знаком «плюс». Температура свободных концов поддерживается постоянной и равной  $0^\circ \text{C}$ .

Изложенные выше рекомендации ставят своей целью обеспечить методическое единство в наиболее существенных моментах изготовления и

эксплуатации ОТП I и II классов. Несомненно, широкое практическое применение образцов термоэлектродной платины позволит со временем внести в эти рекомендации необходимые уточнения.

Поступила в редакцию  
16/VII 1964 г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ПОЛОЖЕНИЕ О ГРУППЕ НОРМАЛЬНЫХ ПЛАТИНОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОДОВ

Группа нормальных платиновых термоэлектродов (ГНПТ) предназначена для осуществления и поддержания в науке, технике и промышленности единства определений термоэлектродвижущих сил материалов на общей для всей страны основе.

Определение значений т.э.д.с. различных термоэлектродных материалов в интервале температур от 0 до 1100°С относительно ГНПТ производится с помощью образцов термоэлектродной платины (ОТП) I и II классов, для которых значение т.э.д.с. по отношению к ГНПТ известно.

При установлении класса термоэлектродных материалов для термопар, предусмотренных государственными стандартами СССР, определение значения т.э.д.с. относительно ГНПТ является обязательным.

Сохранность термоэлектрической характеристики ГНПТ контролируется путем периодического сличения входящих в нее термоэлектродов с контрольной группой нормальных платиновых термоэлектродов.

#### I. Краткое описание группы нормальных платиновых термоэлектродов

Группа нормальных платиновых термоэлектродов состоит из пяти термоэлектродов, изготовленных из платиновой проволоки диаметром 0,6 мм. Длина каждого термоэлектрода в первоначальном виде равна  $1000 \pm 10$  мм.

Термоэлектрод в его рабочей части, нагреваемый во время измерений т.э.д.с., армирован фарфоровой одноканальной трубкой, имеющей длину  $500 \pm 10$  мм, наружный диаметр 3,5 мм и диаметр канала 1,2 мм. В нерабочей части термоэлектрод имеет упругую изоляцию из кембриковой трубки, предохраняющей проволоку от внешних повреждений и резких перегибов. Место соединения фарфоровой и кембриковой изоляции помещено для прочности в переходную металлическую муфту длиной 60 мм, имеющую антикоррозийное покрытие. На плоской стороне переходной муфты выбит номер соответствующего термоэлектрода. Для удобства обращения с термоэлектродами номер каждого из них дублирован на металлической бирке, прикрепленной к кембриковой изоляции. Свободные концы термоэлектродов, предназначенные для термостатирования при 0°С, на длине  $150 \div 180$  мм не имеют никакой изоляции.

Термоэлектроды, составляющие ГНПТ, хранятся в кварцевых пробирках, размещенных в футляре из полированного дерева ( $640 \times 140 \times 40$  мм) с внутренней подкладкой из мягкой ткани. Футляр имеет приспособление для опломбирования.

#### II. Техническая характеристика ГНПТ

Платина, использованная для изготовления ГНПТ, характеризуется отношением  $R_{100}/R_0$ , равным 1,3927 (где  $R_{100}$  и  $R_0$  — значения электрического сопротивления одного и того же образца проволоки при 100°С и 0°С соответственно).

Примечание. Определение  $R$  произведено на образце, изготовленном в виде термометра сопротивления со спиралеобразным чувствительным элементом из испытуемой проволоки. Величина  $R_0$  образца при диаметре проволоки 0,6 мм составляла около 0,35 ом. Перед измерениями  $R_{100}$  и  $R_0$  смонтированный чувствительный элемент последовательно обрабатывался 50%-ными растворами КОН и HCl, был вымыт водой, просушен и помещен в чистую кварцевую пробирку, после чего отожжен в печи при 850°C в течение 4 ч.

Термоэлектроды ГНПТ были отожжены электрическим током при 1100°C в течение 1 ч. После армирования фарфором рабочую часть термоэлектродов дополнительно отжигали в печи при температуре 500°C в течение 1 ч.

Значения т.э.д.с., возникающих между отдельными термоэлектродами ГНПТ, не превышают 0,5 мкв во всем интервале температур от 0 до 1100°C. Поэтому значение т.э.д.с. ГНПТ в ее исходном состоянии принято равным нулю при любой температуре рабочих концов термоэлектродов в интервале 0 ÷ 1100°C и температуре свободных концов, равной 0°C.

Устойчивость термоэлектрической характеристики термоэлектродов определяется их эксплуатационной нагрузкой. Т.э.д.с. платины, из которой изготовлены термоэлектроды, повышается приблизительно на 1,5 мкв за 10 ч работы в фарфоровой изоляции при 1100°C.

Т.э.д.с. произвольно взятого образца термоэлектродного материала относительно принятого нуля выражается (со знаком «+» или «-») в абсолютных вольтах.

Примечание. Т.э.д.с., измеренная по отношению к ГНПТ, при температуре горячего спая, равной  $t^\circ\text{C}$ , и температуре свободных концов, равной 0°C, обозначается символом  $e'_N$ .

### III. Контрольная группа нормальных платиновых термоэлектродов

Контрольная группа нормальных платиновых термоэлектродов создана для периодической проверки сохранности термоэлектрической характеристики ГНПТ. По своему конструктивному оформлению контрольная группа аналогична ГНПТ.

Т.э.д.с., развиваемая любым из термоэлектродов контрольной группы с любым термоэлектродом ГНПТ, в их исходном состоянии не превышает 0,5 мкв в интервале температур 0 — 1100°C.

### IV. Нормы и правила эксплуатации

Термоэлектроды ГНПТ используются только для определения т.э.д.с. образцов термоэлектродной платины (ОТП) I класса в интервале температур от 0°C до 1100°C.

Термоэлектроды ГНПТ вводятся в эксплуатацию поочередно, причем эксплуатационная нагрузка каждого из них доводится до 10 ч работы при 1100°C.

Каждый термоэлектрод ГНПТ, проработавший 10 ч при 1100°C, должен быть подвергнут сравнению с контрольной группой нормальных платиновых термоэлектродов при температурах 100, 300, 500, 700, 900 и 1100°C.

Примечание. 1. Максимальная погрешность единичного определения т.э.д.с. не должна превышать  $\pm 0,5$  мкв.

2. В период отсчетов т.э.д.с. допускается колебание температуры рабочего спая  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Если измеренная т.э.д.с. сличаемого термоэлектрода превосходит  $\pm 0,5$  мкв, то ему присписывается новое значение т.э.д.с.

Все термоэлектроды ГНПТ, независимо от их эксплуатационной

нагрузки, один раз в пять лет подлежат сравнению с контрольной группой нормальных платиновых термоэлектродов при указанных выше температурах.

Замена какого-либо из термоэлектродов ГНПТ новым допускается в следующих случаях: 1) при изменении первоначальной т.э.д.с. термоэлектрода более чем на 3 мкв при 1100°C, 2) при механическом его износе или разрушении и 3) при сокращении длины термоэлектрода до 800 мм. Новый термоэлектрод должен быть изготовлен из платины, имеющей  $R_{100}/R_0 = 1,3927$  в соответствии с I и II разделами настоящего Положения. В качестве арматуры рабочих концов новых термоэлектродов рекомендуется применять керамические трубки из окиси алюминия.

При эксплуатации ГНПТ и термоэлектродов контрольной группы надлежит придерживаться следующих правил:

1. Нагрев термоэлектродов выше 1100°C не допускается.

Примечание. Значение  $e_N^{1200}$  для образцов термоэлектродной платины I-го класса устанавливается путем линейной экстраполяции графика зависимости  $e_N^t$  от температуры, построенного для интервала 0—1100°C.

2. Принимать меры, обеспечивающие сохранность арматуры и предотвращающие деформацию рабочей части термоэлектродов.

3. При работе с ГНПТ применять трубчатую печь длиной не менее 600 мм с платиновым нагревателем; использование печи для других целей не допускается.

4. Глубина погружения термоэлектродов в печь при измерениях т.э.д.с. должна составлять 300 мм.

Не допускается соприкосновение термоэлектродов с нагретыми стенками печи.

5. Образование рабочего спая термоэлектродов производить сваркой их на электрической дуге. По окончании измерений рабочий спай отрезается; отрезанная часть должна быть длиной не более 2—3 мм и вес ее должен учитываться.

Примечание. Свободные концы термоэлектродов рекомендуется термостатировать в стеклянных пробирках с чистой сухой ртутью, погруженных в однородную смесь льда и воды. Во избежание притока тепла по стеклу следует погружать пробирки в ледяную смесь по одной, а не собранными в пучок.

6. Для измерения т.э.д.с. применять компенсационную установку и гальванометр, обеспечивающие точность отсчета не ниже 0,1 мкв. При измерении принимать все меры для исключения или учета паразитных т.э.д.с., возникающих как в самой установке, так и в соединительных проводах (коммутация рабочего тока и учет т.э.д.с. измеряемой при замкнутых накоротко соединительных проводах). Измерения т.э.д.с. производить дважды: при нагреве и охлаждении печи. Результат вычисляется как среднее арифметическое из двух измеренных значений т.э.д.с.

7. Хранить термоэлектроды только в предназначенном для них жестком футляре, который должен опломбироваться.

8. Все операции, производимые с ГНПТ и термоэлектродами контрольной группы, а также результаты измерений т.э.д.с., в обязательном порядке регистрировать в специальном журнале.

Постоянным местом хранения ГНПТ является термометрическая лаборатория Свердловского филиала ВНИИМ, контрольная группа нормальных платиновых термоэлектродов хранится в лаборатории температурных измерений Новосибирского государственного института мер и измерительных приборов и ответственность за их сохранность возлагается на руководителей этих лабораторий.

### ТЕРМОСТАТЫ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ ТОЧЕК МПТШ

*В статье описаны два термостата с высокой однородностью температурного поля, разработанных для изучения постоянных точек Международной практической температурной шкалы (МПТШ). Рассмотрены вопросы изменения температурных полей и выбора режимов работы.*

В настоящее время постоянные точки МПТШ должны обеспечивать градуировку эталонных термометров сопротивления с точностью, близкой к 0,0001 град. Для осуществления первичных и вторичных постоянных точек МПТШ широко применяют термостатные устройства с затвердевающими металлами высокой чистоты.

При стремлении учесть, по возможности, все обстоятельства, влияющие на воспроизводимость постоянных точек МПТШ, осуществляемых с помощью чистых металлов, приходится обращать внимание на целый ряд различных факторов. Особое значение имеет температурный градиент в рабочем пространстве термостата. Как показывает опыт работы с металлами во ВНИИМ, разность температур не должна превышать нескольких десятых долей градуса на всем протяжении тигля с металлом, в противном случае граница фазового перехода в тигле легко теряет форму замкнутой поверхности. При этом в тигле образуются зоны с различными температурами, а кривая затвердевания металла приобретает неустойчивый характер.

Во ВНИИМ были созданы термостатные установки, способные обеспечить необходимый малый градиент температуры в рабочем пространстве. Одна из них предназначена для работы с чистыми металлами в области 90—300°C. Внешний вид ее показан на рис. 1, а схематический разрез — на рис. 2.

Термостат представляет собой цилиндрическую ванну, несущую на своей наружной поверхности два нагревателя (в два слоя). Ванна изготовлена из листовой латуни толщиной 3 мм; все швы пропаяны серебряным припоем. Она со всех сторон хромирована.

Электронагреватели равномерно намотаны на боковую поверхность ванны с шагом 5 мм, причем в качестве изоляции применена листовая слюда толщиной 2 мм. Нагреватели изготовлены из нихромовой проволоки диаметром 1 мм. Для крепления их и слюды использованы латунные хомуты и обвязка нихромовой проволокой. Такая конструкция крепления нагревателей на гладкой поверхности, как показывает практика, дает возможность исключить сползание витков обмотки при их тепловом

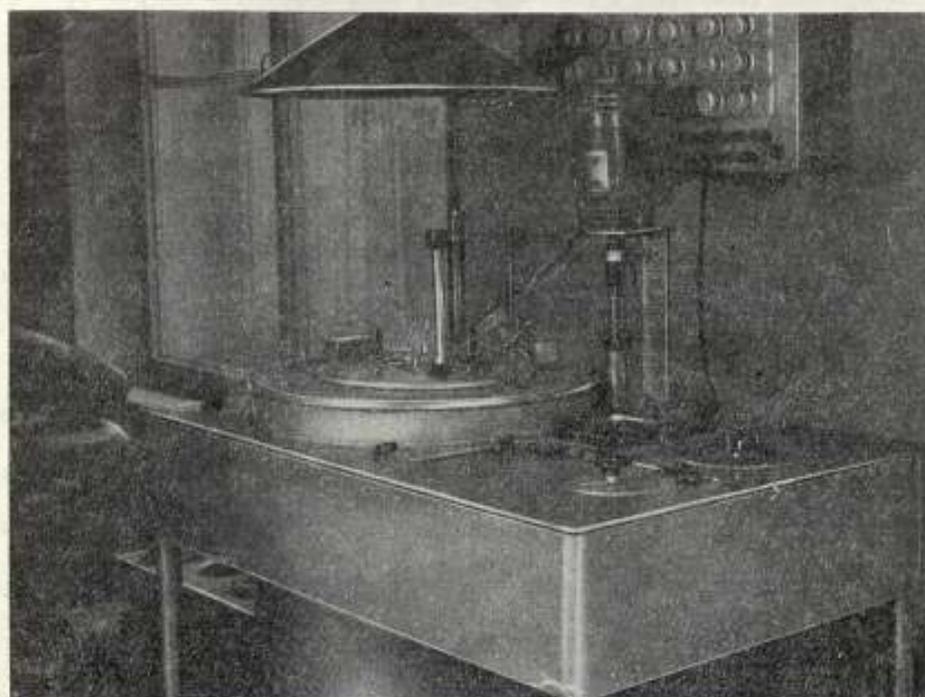


Рис. 1. Внешний вид термостатной установки.

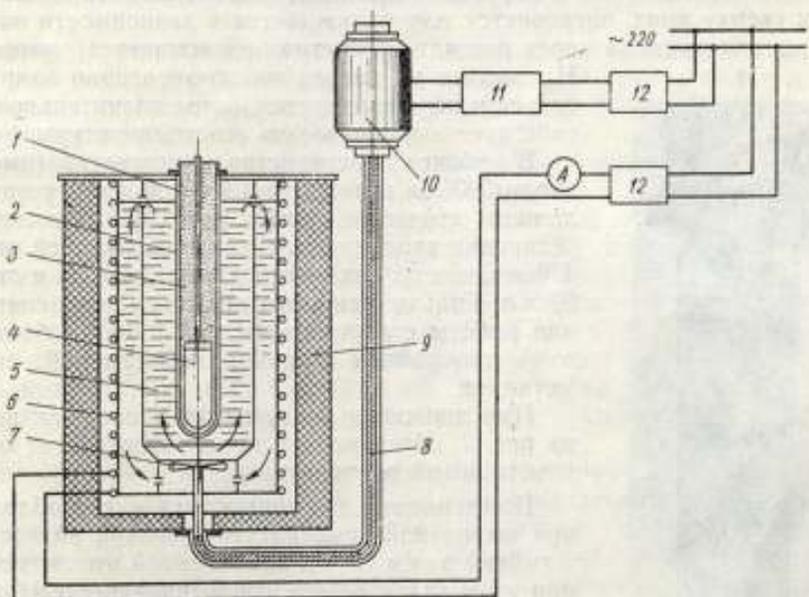


Рис. 2. Схематический разрез термостатной установки.

1 — стеклянная пробирка; 2 — медная гильза с закругленным дном; 3 — теплоизоляция из стеклянной ваты; 4 — тигель из графита; 5 — теплоноситель (масло цилиндрическое); 6 — нагревательные обмотки; 7 — крылатка насоса-мешалки; 8 — приводной гибкий вал; 9 — теплоизоляция, состоящая из полированных экранов и засыпки из зоолянта; 10 — электродвигатель постоянного тока; 11 — выпрямитель; 12 — автотрансформатор.

расширении. Неизменное расположение всех элементов нагревателя в течение длительного времени эксплуатации установки является совершенно необходимым условием для получения однородного температурного поля в установке.

Внутри ванны с маслом помещен латунный цилиндр с конусно-цилиндрической нижней частью. В верхней и нижней частях цилиндра имеется ряд отверстий для свободного движения масла. В нижней цилиндрической части его расположен пропеллерный насос, который приводится во вращение гибким валом, пропущенным внутри изогнутой стальной трубы. Лопасти насоса закреплены на стальной оси, которая вращается в двух шарикоподшипниках. В нижней части оси с помощью муфты непосредственно крепится гибкий вал. Труба с гибким валом выведена на один уровень с верхней крышкой термостата и внутри нее поддерживается тот же уровень масла, что и в термостате, которое проникает в полость трубы через шарикоподшипники и зазоры между валом и трубой. Трубу с валом крепят к термостату с помощью накидной гайки с прокладками.

Преимущества этой конструкции по сравнению с существующими следующие:

- 1) верхняя крышка термостата не загромождена приводными устройствами;
- 2) детали привода насоса (подшипники, гибкий вал и т. д.) все время омываются маслом;
- 3) нет вращающихся сальниковых уплотнений, а следовательно, и утечек масла;
- 4) конструкция привода мешалки чрезвычайно проста.

При вращении пропеллерного насоса поток масла в полости внутреннего цилиндра направляется снизу вверх и через отверстия в его верхней части переливается в наружный цилиндр, где, двигаясь вдоль его стенок сверху вниз, нагревается или охлаждается в зависимости от режима, а затем снова через нижние отверстия засасывается насосом.

На выходе из насоса масло энергично закручивается и перемешивается, что значительно способствует выравниванию его температуры.

В рабочее пространство термостата (высота около 500 мм и диаметр 120—150 мм) устанавливают сменные гильзы (рис. 3). В комплект установки входят пять таких гильз длиной около 470 мм, три из них имеют диаметр 75 мм и две — 90 мм. Гильзы меньшего диаметра применяются для работы с «открытым» металлом, а большего — для работы с приборами тройной точки металлов.

При движении снизу вверх масло, как видно из рис. 2, обтекает гильзу и разогревает ее до необходимой температуры.

Применяемое для термостата масло обладает при комнатной температуре большой вязкостью, а гибкий вал в трубе, заполненной им, встречает при этом значительное сопротивление, поэтому в начале работы электродвигатель сильно перегружается и перегревается. Этот недостаток устранен с помощью специального дополнительного нагревателя, уложенного по наружной поверхности трубы, несущей гибкий вал. Предваритель-

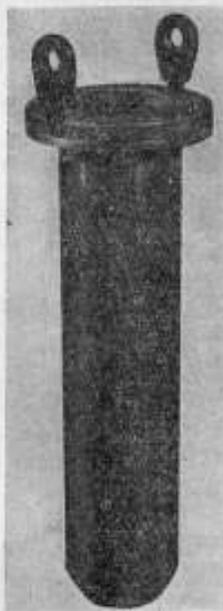


Рис. 3. Сменная гильза

ное включение этого нагревателя позволяет разогреть трубу с валом до 80—90°C, что вполне достаточно для резкого снижения вязкости масла, окружающего гибкий вал.

При исследовании установки определяли следующие ее параметры: температурное поле рабочего пространства при 140—270°C;

скорости разогрева и охлаждения теплоносителя (масла) и возможность регулирования этих скоростей.

Для одновременного определения разностей температур в различных точках по высоте рабочего пространства была изготовлена многоспайная дифференциальная медь — константановая термопара из проволоки диаметром 0,2 мм. Электроды термопары, изолированные стеклянной соломкой и стеклотканью, помещали в стеклянную пробирку диаметром 7 мм. Термопара имела пять спаев с расстоянием между ними в 100 мм.

Исследование температурного поля на термостатной установке проводилось в следующем порядке:

1. Термостат выдерживали в режиме постоянной температуры в течение 30 мин.

2. Термопару в пробирке погружали в термостат на глубину 500 мм сначала по центральной оси, а затем проводили измерения на расстоянии 50 мм от центральной оси, перемещая ее параллельно самой себе в четырех направлениях под углом 90°. При этом термопару крепили в верхней части охранной пробирки с помощью штатива.

3. Свободные концы термопары подключали поочередно в различных комбинациях непосредственно к измерительной схеме и измеряли т.э.д.с., возникающую между различными спаями.

4. Измерения повторяли несколько раз при различных режимах (температурах). Полученные при этом значения т.э.д.с. лежали в пределах 1—2 мкв при всех комбинациях термопар, т. е. в пределах погрешности метода.

В результате этих измерений были сделаны следующие выводы:

а) при работе в режимах, предназначенных для плавок индия и олова, перепад температуры в рабочем пространстве масляной установки не превышает 0,05 град;

б) дифференциальная термопара не позволяет оценить перепады температур в масляной установке с большей точностью.

Лучшие результаты были получены с помощью равноделенных палочных ртутных термометров с ценой деления 0,05 град. Для измерения поля температур в термостате был использован следующий прием: термометр № 88 с пределами измерения 140—160°C был погружен в масло до отметки 160°C, находящейся в его верхней части. Второй термометр, № 149, с пределами 160—180°C также был погружен в масло до отметки 160°C, которая находится в его нижней части. Таким образом, резервуары термометров находились на разной глубине — один порядка 450 мм, другой — 200 мм.

Температурное поле было измерено при температуре 160°C как наиболее близкой к точке плавления индия. После введения поправок на оба термометра разность их показаний при нескольких измерениях не превосходила 0,02 град. Следует заметить, что расстояние между резервуарами термометров (250 мм) по высоте перекрывает зону, в которой помещается тигель с металлом. Таким образом, градиент температуры в рабочем пространстве установки составляет  $8 \cdot 10^{-6}$  град/м.

По диаметру рабочего пространства градиент температуры оценивался описанным методом только с помощью дифференциальной термопары. Его значение осталось за пределами погрешности измерений.

Очень важно оценить градиент температуры в рабочем пространстве установки в динамическом режиме, т. е. во время разогрева и охлаждения, причем интересно сравнить результаты, полученные при разных скоростях нагрева и охлаждения. Получив такие сведения, можно выбрать тепловые режимы при переходах на затвердевание таким образом, чтобы сохранить конфигурацию поля температур без изменения. При нарушении этого условия может быть значительно ухудшена площадка затвердевания металла (особенно в своей начальной стадии).

При форсированном режиме скорость нагрева масла в установке при температурах 150—260°C достигала 0,03 град/сек, а скорость охлаждения при выключенных нагревателях была около 0,003 град/сек.

Скорости измеряли с помощью секундомера и технических ртутных термометров с ценой деления в 1 град.

Для определения поля температур при динамических режимах установки температуру отсчитывали через равные короткие промежутки времени при различных комбинациях термопар и различных скоростях нагрева и охлаждения. Естественно, что в динамических режимах поле температур в рабочем пространстве ухудшается. При этом перепад температур может достигать при нагревании 0,2 град, а при охлаждении никогда не превосходил 0,1 град на длине 250 мм.

Для термометрии наибольшую ценность представляют фазовые переходы жидкий металл — твердый металл, а при таком переходе температура в установке снижается. В этом случае, как указано выше, перепад температуры не может превосходить 0,1 град даже при максимальной скорости снижения температуры; если же учесть, что эта скорость при подходе к площадке еще более снижается, то можно утверждать, что градиент температуры в масле в районе тигла с металлом при фазовом переходе жидкий металл — твердый металл не превосходит  $8 \cdot 10^{-6}$  град/м. При плавлении этот градиент, в связи с большей скоростью изменения температуры, возрастает, но не более чем до  $25 \cdot 10^{-6}$  град/м.

Осуществление постоянных точек МПТШ, основанных на точках затвердевания чистых металлов, показывает, что образцы некоторых металлов с течением времени подвергаются значительному окислению атмосферным кислородом. Вследствие этого возникает необходимость создать такое термостатное устройство, обладающее равномерным температурным полем, в котором была бы возможность плавить образцы металлов в среде инертного газа.

Во ВНИИМ был создан термостат подобного типа. При его конструировании ставилась, кроме того, задача создать условия для экспериментального изучения связи внешнего давления и температуры фазового перехода.

Схематическое изображение электрических и газовых соединений термостата показано на рис. 4, а внешний вид — на рис. 5. Установка включает следующие основные части, смонтированные на одной общей раме: собственно печь, маностат с манометром и диафрагмой, сменные медные блоки с пробирками из стекла и холодильником, водяной термостат ТС-15М, регулировочные трансформаторы, амперметры, выключатели и предохранители, баллон с аргоном и редуктор с соединительными трубками.

Печь, входящая в состав установки, обладает малой инерцией, хорошо управляется и очень удобна в работе.

Тепловая изоляция ее выполнена из слоя толщиной 30 мм зонолитовой засыпки (распущенный вермикулит) и двух полированных экранов. Благодаря такой сравнительно тонкой, но в то же время высококачественной изоляции инерция печи сведена к минимуму.

Для нагревания рабочего пространства печи, поддержания в нем постоянной температуры, создания определенной скорости разогрева и охлаждения, а также минимального перепада температур предназначены четыре нагревателя.

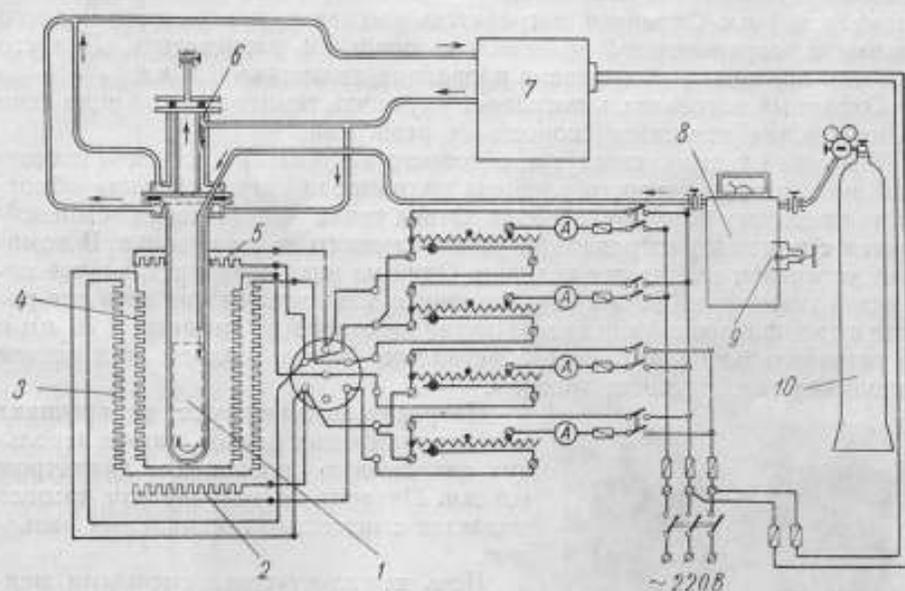


Рис. 4. Схема газовых и электрических соединений термостата.

1 — тигель с металлом; 2 — нижняя обмотка; 3 — охранный нагреватель; 4 — основная обмотка; 5 — верхняя обмотка; 6 — холодильник; 7 — водяной термостат ТС-15М; 8 — реле; 9 — диафрагма; 10 — баллон с аргоном.

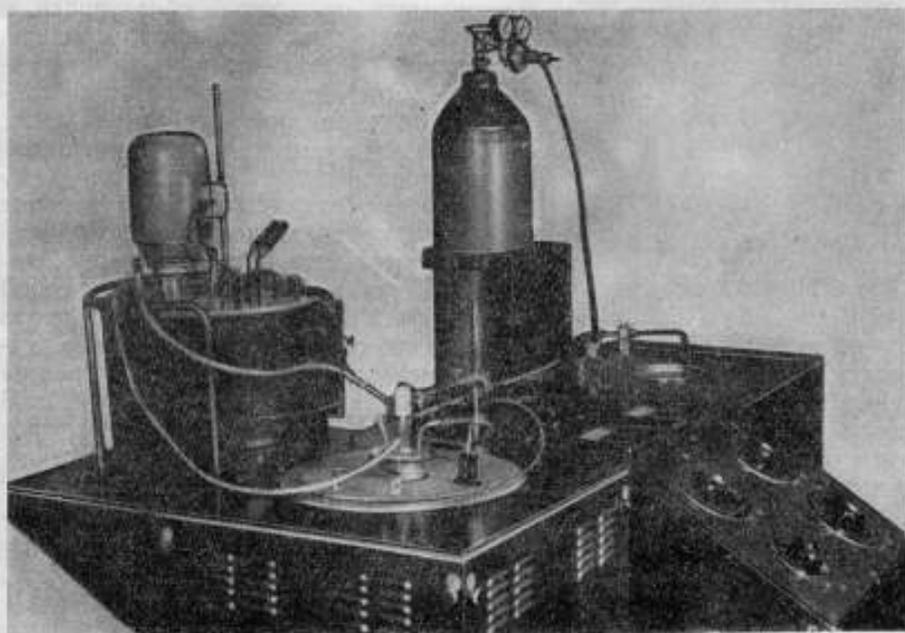


Рис. 5. Внешний вид термостата.

Основной нагреватель уложен равномерно на наружной поверхности медного цилиндра, ограничивающего рабочее пространство печи, изолирован листовой слюдой и окружен снаружи воздушным слоем в 10 мм, который по высоте перекрыт в нескольких местах, что затрудняет конвекцию. Для намотки нагревателя применена нихромовая проволока диаметром 1 мм. Охранный нагреватель уложен на поверхности медного цилиндра, окружающего коаксиально основной нагреватель. Для его намотки применена нихромовая проволока диаметром 1,4 мм.

Охранный нагреватель позволяет улучшить температурное поле печи и значительно повышает скорость ее разогрева.

В нижней части печи внутри основного нагревателя помещен шамотный диск, в пазы которого уложена нихромовая нагревательная обмотка из проволоки диаметром 0,5 мм. Отвод тепла из печи вверх компенсируется с помощью нагревателя, установленного на ее крышке. В комплект установки входят две крышки. Одна из них имеет центральное отверстие диаметром 15 мм и предназначена для установки на печи при работе с тройной точкой металла. Другая — отверстие диаметром 70 мм и ее устанавливают при работе с металлом, когда полость над тиглем заполняют газообразным аргоном.

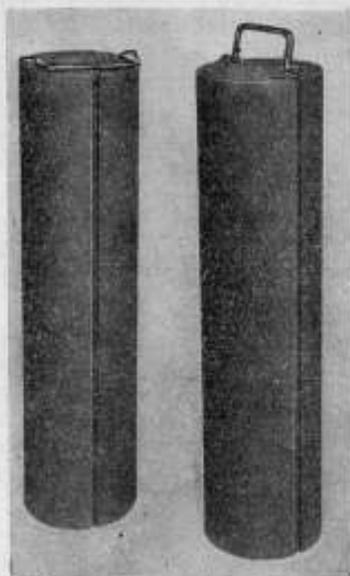


Рис. 6. Медный блок установки.

Нагреватели монтируют на крышках в пазах шамотных дисков, также используя нихромовую проволоку диаметром 0,5 мм. Питание на нагреватели крышек подается с помощью специальных разъемов.

Печь комплектуется сменными медными блоками (рис. 6) с полостями диаметром 70 мм и 90 мм. Они предназначены для установки в печи приборов тройной точки металла или тиглей для плавки в атмосфере аргона. Медные блоки имеют пазы вдоль образующей, в которые вставляют медь-константановую термопару, изолированную стеклотканью. Эта термопара позволяет следить за температурой в средней части полости печи в течение всего времени работы установки.

Маностат, входящий в оборудование установки, предназначен для поддержания в пространстве над тиглем постоянного давления. Он представляет собой герметичный контейнер объемом около

20 л из листовой стали, причем одна из его стенок имеет резиновую диафрагму, подвижность которой обеспечивается ходовым винтом. Вращая специальный штурвал, можно изменять объем маностата на 2—3 л. В верхней части его имеется герметичное окно из оргстекла, через которое ведется наблюдение за показаниями манометра (барометра), установленного на специальном кронштейне внутри маностата.

С помощью двух кранов и резиновых трубок маностат соединяется с полостью стеклянной пробирки, в которую помещается тигель с металлом, а через редуктор — с баллоном, в котором заключен аргон под давлением  $15 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup> (150 кгс/см<sup>2</sup>).

Стабилизация давления аргона над тиглем с металлом требует применения специальной стеклянной пробирки с крышкой, позволяющей

легко и быстро помещать в канал тигля термометр, герметизировать его выводы и продувать пробирку аргоном. На рис. 7 приведена схема такого устройства, а на рис. 8 — пробирка с тиглем и крышкой в сборе, помещенная в медный блок, извлеченный из печи. Верхняя крышка 1 устройства (рис. 7) имеет кран для выпуска излишка воздуха и аргона в атмосферу. Для термостатирования головки термометра служит фланец с холодильниками 2 и 4. Выводы термометра пропускаются в зазор между крышкой и фланцем через толстые резиновые прокладки.

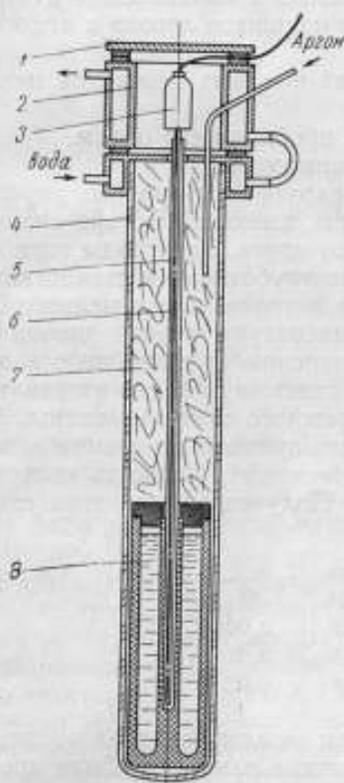


Рис. 7. Схема устройства для стабилизации давления аргона над тиглем.

1 — верхняя крышка; 2 — фланец с холодильником; 3 — головка термометра; 4 — стеклянная пробирка; 5 — стеклянная трубка для направления термометра; 6 — платиновый термометр сопротивления; 7 — теплоизоляция из стеклянной ваты; 8 — металл в тигле.



Рис. 8. Пробирка с тиглем и холодильниками в медном блоке.

При работе холодильники на фланцах соединяют последовательно с помощью резиновых трубок и подключают к термостату ТС-15М, который прогоняет через их полости воду комнатной температуры. Кроме того, в конструкции верхнего фланца предусмотрена специальная трубка, которая входит на 100 мм в стеклянную вату, через которую вытесняется воздух из пробирки при подаче через маностат аргона из баллона.

Последовательность операций при работе на установке следующая:

1. В полость тигля помещают термометр, его выводы пропускают через прокладки и с помощью крышки и накидных болтов пробирку герметизируют.

2. Заполняют пробирку аргоном из баллона через маностат. Расход аргона при этом невелик, так как объем пробирки всего 2—3 л, а утечка очень мала.

3. Включают термостат ТС-15М.

4. Печь разогревают до необходимой температуры. При этом в системе пробирка — маностат давление несколько повышается, что компенсируется диафрагмой или стравливанием излишков аргона в атмосферу. Давление контролируют по барометру.

5. Производят необходимые измерения фазовых переходов металла.

6. Печь охлаждают до 120—180°C.

7. Краном на маностате отсекают от пробирки его объем.

8. Открывают крышку и извлекают термометр.

Температурное поле печи было исследовано с помощью дифференциальной медь-константановой термопары, имеющей четыре спая, расположенные на расстоянии 110 мм друг от друга. Электроды термопары изолированы тонкостенными стеклянными трубочками и стеклотканью.

Термопару устанавливали в тигле без металла по оси медного блока печи. Затем включали нагреватели, температуру в печи доводили до необходимого уровня и приступали к измерению ее с помощью каждого спая термопары. Регулируя мощности верхнего и нижнего нагревателей, добивались одинаковых показаний для каждого спая термопары. Затем подключали спай в паре друг с другом для прямого измерения разности температур по высоте медного блока. Вначале эту разность измеряли в печи при температуре, близкой к 330°C. Полученные при этом следующие результаты сведены в таблицу.

Пара спаев	Т. э. д. с., мВ	Пара спаев	Т. э. д. с., мВ
1—4	0,03	1—2	0,00
2—4	0,00	1—3	0,02
3—4	0,01	2—3	0,02

Внутри пустого блока в стационарном режиме перепад температур по высоте не превышал 0,8 град. Аналогичные измерения были проведены в диапазоне 320—400°C, при этом также добились перепада температур внутри пустого блока порядка 0,5 град, подобрав соответствующие мощности нагревателей.

Затем определяли скорость повышения температуры в рабочем пространстве печи в области 310—330°C при сохранении перепада температуры, не превышающего 0,5—1 град на 400 мм печного блока. Скорость нагрева при этом могла достигать 0,05 град/сек.

Таким же способом была определена максимальная скорость охлаждения печи при сохранении поля температур, равная 0,01 град/сек.

Описанные термостатные установки широко применяются во ВНИИМ для изучения новых постоянных точек Международной практической температурной шкалы. Как показал трехлетний опыт эксплуатации установок, они обладают высокой надежностью и удобны в работе.

Термостаты можно рекомендовать для всех работ, где требуется обеспечить малый градиент температуры в значительном объеме.

## ДВУХОБОМОТОЧНАЯ ПЕЧЬ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОПАР

*В статье описана печь, предназначенная для градуировки термодпар типа ПР-30/6 до температуры 1800°C.*

В настоящее время платинородий-платиновые термодпары ПР-30/6 получают все более широкое распространение. При их градуировке возникает необходимость создавать в поверочной печи температуру до 1800°C при минимальном градиенте температуры по длине ее рабочего пространства. Кроме того, градуировочные печи должны иметь высокую надежность в работе и стабильность температурного поля во времени. Атмосфера рабочего пространства печи не должна разрушать материал термодпары.

Во ВНИИМ для градуировки таких термодпар применяли печь с графитовым трубчатым нагревателем, который позволял создавать в ее рабочем пространстве температуру до 1800°C при градиенте по длине, не превышающем  $\pm 0,01$  град/м\*. Наряду с достоинствами печь имела также и некоторые недостатки. Так, например, для защиты термодпар от воздействия углерода в восстановительной атмосфере печи требовалось применять дорогостоящий танталовый экран, имеющий короткий срок службы. Кроме того, отсутствовал контроль за его исправностью, что создавало опасность науглероживания термодпар.

Поэтому во ВНИИМ встал вопрос о необходимости разработать простую по конструкции двухобмоточную печь с окислительной атмосферой в рабочем пространстве. При этом был использован опыт Свердловского филиала ВНИИМ\*\*. Созданная во ВНИИМ печь предназначена для градуировки термодпар из благородных термоэлектродных материалов. Ее технические данные:

- 1) максимальная температура в рабочем пространстве — 1800°C;
- 2) среда в рабочем пространстве — окислительная (воздух);
- 3) диаметр рабочего пространства — 15 мм;
- 4) глубина погружения термодпар — 230 мм;
- 5) градиент температуры в рабочем пространстве (на длине 35 мм) — 0,003 град/м;

\* Камочкина Е. М. и Эргардт Н. Н. Аппаратура для градуировки термодпар и исследования термоэлектродных материалов. Информационный сборник ВНИИМ, № 3, 1964.

\*\* Брагин Б. К. Простой способ выравнивания температурного поля трубчатых печей сопротивления, «Измерительная техника» № 6, 1960.

6) потребляемая мощность — 1,5 квт;

7) габаритные размеры: диаметр — 190 мм, длина — 520 мм.

Печь заключена в стальной кожух 1 и установлена на подставке (рисунок). Рабочее пространство печи представляет собой полость трубки 2 из окиси алюминия (наружный диаметр 22 мм, толщина стенок 3,5 мм). На внешней поверхности трубки намотан основной нагреватель 3 из платинородиевой ленты (30% родия по весу), сечением  $6 \times 0,1$  мм.

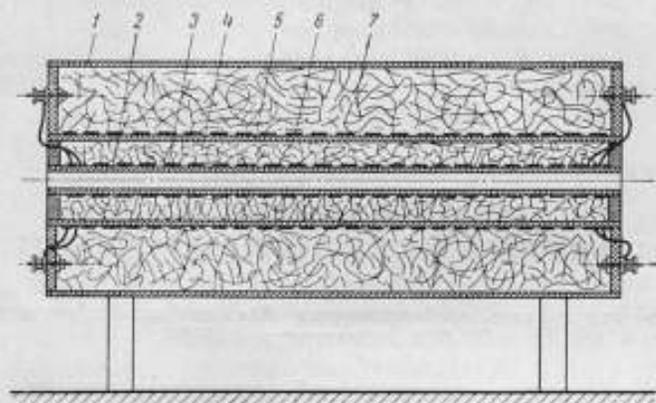


Схема двухобмоточной печи.

Витки ленты расположены неравномерно по длине трубки: на конечных ее участках длиной по 100 мм — шаг намотки 9 мм, в средней части трубы 12 мм. Такое расположение витков обеспечивает большую равномерность температурного поля рабочего пространства.

Чтобы исключить смещение витков обмотки в процессе эксплуатации, на поверхность трубки после монтажа нагревателя наносят тонкий слой обмазки из окиси алюминия и небольшого количества огнеупорной глины.

Порошкообразная окись алюминия 4 отделяет основной нагреватель от керамической трубы 5 из окиси циркония с наружным диаметром 60 мм и толщиной стенок 5 мм. На трубе 5 имеется дополнительный нагреватель 6 из нихромовой ленты марки ОХ231-005 сечением  $8 \times 0,5$  мм, намотанной равномерно с шагом 9 мм. Снаружи труба покрыта огнеупорной замазкой.

Дополнительный нагреватель уменьшает радиальный тепловой поток вблизи рабочего пространства печи. Это повышает однородность температурного поля в рабочем пространстве и уменьшает перегрев основной обмотки. Оба нагревателя расположены коаксиально.

Пространство между дополнительным нагревателем и кожухом заполнено шамотной крошкой с добавкой порошкообразной окиси алюминия 7.

Питается печь от автотрансформатора РНО 250-5, позволяющего плавно регулировать мощность, выделяемую в каждой из нагревательных обмоток. Величину тока, потребляемого как основным, так и дополнительным нагревателями, контролируют с помощью амперметров.

Градуируют термопары в печи двумя методами сличения: либо с оптическим пирометром, либо с термопарой высшего разряда. Для сличения с оптическим пирометром в рабочее пространство печи помещают модель абсолютно черного тела, с одной стороны которой устанавливают поверяемую термопару, а на полость с другой стороны визируют

оптический пирометр. Максимальная температура такого сличения (в пределах до  $1800^{\circ}\text{C}$ ) определяется материалом модели. При сличении с термопарой высшего разряда корольки обеих термопар связывают платиноводневой проволокой и вводят в печь с одного конца, другой конец печи для уменьшения оттока тепла закрывают асбестовой пробкой.

В 1963—1964 гг. печь эксплуатировали около 1000 ч при температуре свыше  $900^{\circ}\text{C}$  и не менее 200 ч при температуре  $1700$ — $1800^{\circ}\text{C}$ . Конструкция печи надежна и удобна в эксплуатации. Поэтому печь описываемой конструкции может быть рекомендована к широкому применению.

Поступила в редакцию  
1/VI 1964 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-------------	---

### ТЕПЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

К. Э. Гомельский. О точности измерений энтальпии и теплоемкости твердых тел при высоких температурах	5
В. Д. Михина, Б. Н. Олейник. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ	15
Г. С. Амброк, И. В. Войчинская, А. Н. Гордов. Термоприемник с пленочным термометром сопротивления для измерения импульсных тепловых потоков	27
Ю. А. Кириченко, Б. Н. Олейник, Т. З. Чадович. Полиметилметакрилат — образцовое вещество для теплофизических испытаний	33

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

И. И. Киренков. Границы возможностей определения эффективной длины волны методом пересекающихся характеристик	41
Г. Н. Бражниченко. Об аддитивности пирометрических поглощающих светофильтров	46
Г. Н. Бражниченко. Расчет поглощающих пирометрических светофильтров для высоких температур	51
Б. К. Брагги. О повышении чистоты платинового термоэлектрода эталонных платинородий-платиновых термомпар	58
Б. К. Брагги. Образцы термоэлектродной платины	62
А. Х. Фаянс. Термостаты для осуществления постоянных точек МПТШ	68
А. Х. Фаянс, К. Г. Черкасова. Двухобмоточная печь для градуировки высокотемпературных термомпар	77

Редактор *Н. Н. Александрова*

Техн. редактор *К. М. Волчок*

Корректор *А. Г. Старостин*

Т-08216. Сдано в наб. 1/IX 1965 г. Подп. к печ. 25/V 1966 г. Формат бумаги 70×108<sup>1/16</sup>. 2,5 бум. л., 5,0 печ. л., 7,0 усл. п. л., 5,76 уч.-изд. л. Тираж 2000 экз. Цена 40 коп. Зак. 1395.

Издательство стандартов, Москва, К-1, ул. Щусева, 4.

Великолукская городская типография Псковского областного управления по печати, г. Великие Луки, Половская, 13

О П Е Ч А Т К И

Стр.	В каком месте	Напечатано	Следует читать
9	18-я строка сверху	навески $t$	навески $t$
14	в конце статьи		Поступила в редакцию 29/I 1965 г.
56	в уравнении (27)	$\int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} e^{ac_2/\lambda n} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda =$	$\int_0^{\infty} c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T} (e^{ac_2/\lambda n})^{(n-1)} v_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda =$
57	3-я строка сверху	$T \geq 100\,000^{\circ} \text{K}$	$T \leq 100\,000^{\circ} \text{K}$

Исследования в области тепловых и температурных измерений. Выпуск 84(144).  
Издательство стандартов. М., 1966.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
-----------------------	---

### ТЕПЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

К. З. Гомельский. О точности измерений энтальпии и теплоемкости твердых тел при высоких температурах . . . . .	5
В. Д. Микина, Б. Н. Олейник. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ . . . . .	15
Г. С. Амброк, И. В. Войчицкая, А. Н. Гордов. Термоприемник с пленочным термометром сопротивления для измерения импульсных тепловых потоков . . . . .	27

Редактор *Н. Н. Александрова*

Техн. редактор *К. М. Волчок*

Корректор *А. Г. Старостин*

Т-08216. Сдано в наб. 1/IX 1965 г. Подп. к печ. 25/V 1966 г. Формат бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>-2,5 бум. л., 5,0 печ. л., 7,0 усл. п. л., 5,76 уч.-изд. л. Тираж 2000 экз. Цена 40 коп. Зак. 1395.

Издательство стандартов, Москва, К-1, ул. Щусева, 4.

Великолукская городская типография Псковского областного управления по печати, г. Великие Луки, Половская, 13



Цена 40 коп.