

**ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

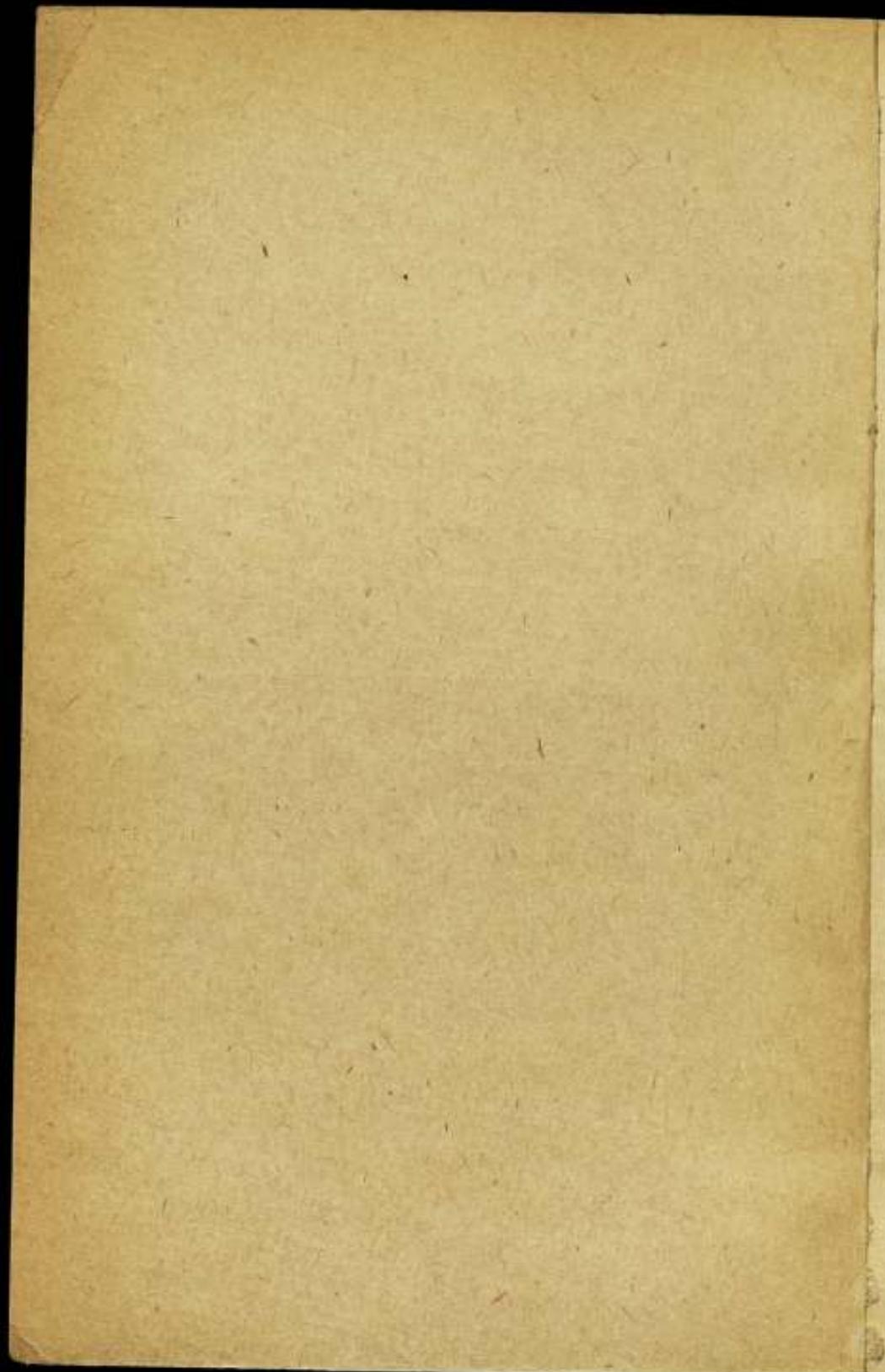
3/т 76

**ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 187 (247)





ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

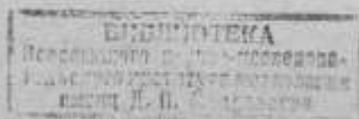
м 165420

ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 187 (247)

Под редакцией докт. техн. наук *Б. Н. Олейника*
и докт. техн. наук *О. А. Сергеева*



«ЭНЕРГИЯ»

Ленинград 1976

Сборник состоит из трех разделов.

Первый раздел включает статьи, посвященные созданию и исследованию калориметров для измерения количества теплоты реакций, теплоемкости твердых тел и теплопроводности металлов, а также разработке методов получения образцовых веществ для калориметрии сжигания хлор- и фторсодержащих органических веществ.

Во втором разделе представлены работы, содержащие результаты метрологических исследований. Здесь на примере измерения теплоемкости рассматриваются общие способы оценки точности абсолютных измерений теплофизических характеристик веществ; даны рекомендации по оценке погрешностей, обусловленных боковым теплообменом цилиндрического образца при измерении теплопроводности; описаны методы и результаты метрологических исследований первичных и рабочих эталонов единиц теплопроводности и теплоемкости, образцовых и прецизионных средств измерения теплофизических характеристик твердых тел.

В статьях третьего раздела приводятся результаты теплофизических исследований, выполненных в процессе решения метрологических задач.

Сборник предназначен для специалистов, занимающихся исследованием теплофизических и термохимических свойств веществ и материалов.

I. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

УДК 537.226.2.096 : 536.51

А. Л. Казаков

ВНИИМ

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

Сегнетоэлектрическими называются такие кристаллы, в которых фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние характеризуется наличием спонтанной поляризации, направление которой может изменяться под действием внешнего электрического поля. Большая диэлектрическая проницаемость этих кристаллов позволяет использовать их для создания малогабаритных конденсаторов [1] при условии сглаживания температурной зависимости. Зависимость свойств сегнетоэлектрических полупроводниковых кристаллов от температуры была использована для создания термосопротивлений — позисторов [1, 2]. Сложная температурная зависимость сопротивления с высоким температурным коэффициентом вблизи точки фазовых переходов не может быть аппроксимирована простым уравнением в широком интервале температур. Существенным недостатком позисторов является временная нестабильность, обусловленная изменением концентрации примесей в связи с наличием металлических контактов.

В настоящей работе предлагается использовать температурную зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов для создания чувствительных термопреобразователей.

Термодинамическая теория сегнетоэлектричества

Термодинамическая теория описывает тепловые, диэлектрические и механические свойства сегнетоэлектрических кристаллов в широком диапазоне температур (за исключением узкой температурной области вблизи точки фазового перехода). В основе этой теории лежит теория фазовых переходов Л. Д. Ландау, примененная В. Л. Гинзбургом и А. Девонширом к сегнетоэлектрическим кристаллам [3—7].

Различные сегнетоэлектрические кристаллы испытывают фазовые переходы разного рода. Например, KN_2PO_4 при температуре $T_C = 123$ К испытывает фазовый переход 2-го рода, а BaTiO_3 при температуре 120°C — фазовый переход 1-го рода.

Пусть состояние системы описывается термодинамическими потенциалами $\Phi(\rho, T, \eta)$. Здесь η — параметр упорядоченности в случае сегнетоэлектрических фазовых переходов $\eta = P$ (P — поляризация кристалла). Для температур вблизи точки фазового перехода $\eta = 0$, поэтому $\Phi(\rho, T, \eta)$ можно представить в виде

$$\Phi(\rho, T, P) = \Phi_0(\rho, T) + AP^2 + \frac{\beta}{2}P^4 + \dots \quad (1)$$

Исходя из условия минимума термодинамического потенциала, можно найти равновесные значения поляризации

$$P_S^2 = -\frac{A}{B} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T_C} (T_C - T), \quad T < T_C; \quad (2)$$

$$P_S^2 = 0, \quad T > T_C.$$

Коэффициент A , по условию минимума Φ , должен менять знак при $T = T_C$, поэтому он представлен в виде линейной функции температуры вблизи точки фазового перехода ($T = T_C$)

$$A(T) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T_C} (T_C - T), \quad (3)$$

а коэффициент β принят постоянным.

При наличии постоянного внешнего электрического поля

$$P = P_s + P_n, \quad (4)$$

где P_s и P_n — спонтанная и индуцированная поляризация соответственно.

Тогда условие минимума Φ примет вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E, \quad (5)$$

откуда

$$2AP + 2\beta P^3 = E.$$

Диэлектрическую проницаемость найдем из выражения

$$P_n = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E.$$

При выводе будем пренебрегать квадратичными и более высокого порядка членами по $P_n^2 \approx E^2$, исходя из того, что $P_n \ll P_s$ для рассматриваемых кристаллов. Учитывая соотношения (2), полученные для P_s при отсутствии электрического поля, найдем для $T > T_C$

$$P_s^2 = 0 \text{ и } \epsilon = 1 + \frac{2\pi}{A'_{T_C} (T - T_C)}; \quad (6)$$

для $T < T_C$

$$P_s^2 = -\frac{A}{\beta} \text{ и } \epsilon = 1 + \frac{2\pi}{A'_{T_C} (T_C - T)}. \quad (7)$$

Полученная зависимость $\epsilon(T)$ по аналогии с законом магнитной проницаемости носит название закона Кюри—Вейса.

Из зависимости $\epsilon(T)$ следует, что наклон при $T > T_C$ вдвое меньше, чем при $T < T_C$. Этот «закон двойки» хорошо согласуется с экспериментом. Пренебрежение $P_n^2 \ll P_s^2$ справедливо не слишком близко к T_C . Вводя $C = \frac{2\pi}{A'_{T_C}}$ — постоянную Кюри и учитывая, что $\epsilon \gg 1$, получим

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C}. \quad (8)$$

Таким образом, вблизи температуры Кюри диэлектрическая проницаемость обратно пропорциональна $T - T_C$, что хорошо выполняется в экспериментах. Можно показать, что в случае фазовых переходов 1-го рода зависимость диэлектрической проницаемости от температуры носит аналогичный характер, однако в точке перехода наблюдается скачок диэлектрической проницаемости

$$\Delta \epsilon = \frac{2\pi}{2A_T} \quad (9)$$

Согласно [8], термодинамическая теория описывает свойства сегнетоэлектрических кристаллов вплоть до значений $\tau = \frac{T - T_C}{T_C}$. Как показали эксперименты, диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейса вплоть до $\tau \approx 2 \cdot 10^{-1}$ [9].

Тепловые свойства сегнетоэлектриков вблизи температуры фазового перехода

Тепловые свойства сегнетоэлектрических кристаллов вблизи температур фазовых переходов имеют характерные для этой области аномалии. Исследование зависимости теплоемкости и теплопроводности при фазовом переходе от температуры дает возможность определить характер фазового перехода. Согласно термодинамической теории, фазовые переходы 1-го рода происходят со скрытой теплотой, а для фазовых переходов 2-го рода характерен скачок теплоемкости.

Используя разложение термодинамического потенциала Φ по параметру упорядочения, определим энтропию вблизи температуры перехода с точностью до η^2

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} P_s^2 \quad (10)$$

$$S_0 = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

В симметрической фазе (параэлектрическое состояние $T > T_C$) $P_C = 0$ и $S = S_0$. В сегнетоэлектрическом состоянии (несимметричная фаза), как следует из (2), имеем

$$S = S_0 - \frac{A}{\beta} A_T' = S_0 - \frac{(A_T')^2}{\beta} (T - T_C) \quad (11)$$

Таким образом, изменение энтропии при фазовом переходе равно

$$\Delta S = S - S_0 = -A_T' P_s^2 = -\frac{2\pi}{C} P_s^2 \quad (12)$$

Скрытая теплота при фазовых переходах 1-го рода составляет

$$\Delta Q = T \Delta S = -\frac{2\pi}{C} T_C P_s^2 \quad (13)$$

где P_s — скачок спонтанной поляризации в точке перехода.

Скачок теплоемкости при фазовых переходах 2-го рода можно определить, исходя из изменения энтропии [12]

$$\Delta C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = - \frac{2\lambda}{C} T_c \frac{\partial P_c^2}{\partial T} = \left(\frac{2\lambda}{C} \right)^2 \frac{T_c}{\beta} \quad (14)$$

Экспериментальное изучение тепловых аномалий в точке Кюри фазового перехода в различных сегнетоэлектрических кристаллах проводилось многими авторами [10—12]. Однако теория не объясняет характера экспериментально наблюдаемого максимума теплоемкости. Для объяснения этого эффекта проводились расчеты температурной зависимости теплоемкости с учетом флуктуаций неоднородностей поляризации, возникающих вблизи точки Кюри. Эти расчеты показывают, что учет флуктуаций приводит к логарифмической особенности в зависимости теплоемкости от температуры: для одноосных сегнетоэлектриков $C_V \approx |\ln(T - T_c)|$, для сегнетоэлектри-

ков с двумя и тремя сегнетоэлектрическими осями $C_V \approx (T - T_c)^{-\frac{1}{3}}$. Однако этот вопрос окончательно не решен, так как наблюдаемые особенности имеют широкий и асимметрический пик, в то время как учет флуктуаций дает узкий пик.

В сегнетоэлектрических кристаллах наблюдается электрокалорический эффект, аналогичный магнитокалорическому эффекту в ферромагнетиках. Изменение электрического поля приводит к изменению температуры кристалла [12], равному

$$\Delta T = \frac{2\pi T}{C c_p} (P_2^2 - P_1^2) \quad (15)$$

Влияние внешних факторов на сегнетоэлектрический фазовый переход

Электрическое поле, действующее вдоль сегнетоактивной оси кристалла увеличивает устойчивость сегнетоэлектрического состояния, т. е. сдвигает точку фазового перехода в область более высоких температур. Действительно, если рассматривать сегнетоэлектрик как структуру диполей, то становится очевидным, что внешнее электрическое поле дополнительно упорядочивает диполи.

Влияние электрического поля на фазовый переход можно рассматривать в термодинамической теории. При фазовом переходе 2-го рода в результате влияния постоянного внешнего электрического поля поляризация оказывается отличной от нуля при всех температурах, что свидетельствует об отсутствии фазового перехода. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры сохраняется, но наблюдается некоторое уменьшение максимального значения и сдвиг его в сторону более высоких температур. Смещение максимума подчиняется закону [14, 15]

$$\Delta T_c = \frac{3}{4} \frac{\beta}{A_T} E^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

При этом значения ΔT хорошо согласуются с полученными экспериментально на триглицинсульфате и других кристаллах [14—15].

В случае фазового перехода 1-го рода смещение температуры перехода в зависимости от напряженности электрического поля определяется соотношением

$$\frac{\partial T_c}{\partial E} = - \frac{\Delta P}{\Delta S} \quad (17)$$

где ΔP и ΔS — скачок поляризации и энтропии соответственно.

В BaTiO_3 экспериментальное значение $\frac{\partial T_C}{\partial E}$, равное $1,4 \times$

$\times 10^{-3}$ К·см/В, хорошо согласуется со значением, полученным по формуле (17). Таким образом, в полях, равных нескольким кВ/см, возможен значительный сдвиг температуры фазового перехода. Однако в малых полях этими эффектами можно пренебречь.

На фазовый переход в сегнетоэлектрических кристаллах существенное влияние оказывают также механические деформации, что объясняется пьезоэлектрическими свойствами этих кристаллов в параэлектрической фазе. Приложение механических напряжений в парафазе равноценно наложению электрического поля. Для фазовых переходов I-го рода изменение температуры перехода с давлением описывается уравнением двухфазного равновесия Клайперона—Клаузиуса

$$\frac{\partial T_C}{\partial P} = T_C \frac{\Delta V}{\Delta Q}, \quad (18)$$

где ΔV — изменение объема при фазовом переходе; ΔQ — скрытая теплота перехода.

При переходе в параэлектрическую фазу кристаллы BaTiO_3 , как следует из эксперимента, уменьшаются в объеме. С увеличением давления переход в парафазу облегчается и температура точки Кюри снижается.

Для фазовых переходов 2-го рода смещение точки Кюри с увеличением давления можно определить по формуле Эренфеста

$$\frac{\partial T_C}{\partial P} = \frac{\alpha - \alpha'}{C_p - C_p'} \cdot \frac{T_C}{\rho}, \quad (19)$$

где α и α' — коэффициенты объемного расширения в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазе соответственно; C_p и C_p' — теплоемкость при постоянном давлении в этих фазах; ρ — плотность кристалла. Оценки, проведенные по формуле для BaTiO_3 , показывают, что значение $\frac{\partial T_C}{\partial P} = 7 \cdot 10^{-8}$ К·м²/Н хорошо согласуется с экспериментальными данными [16]. Таким образом, малые давления практически не влияют на фазовый переход.

Интересен также вопрос о влиянии примесей на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков. При введении примесей кристаллы приобретают свойства полупроводников. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры подчиняется закону Кюри—Вейса, но при этом происходит сдвиг T_C и уменьшение максимума диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода. Синтезируя твердые растворы сегнетоэлектриков, можно получать кристаллы с температурой точки Кюри в заданном интервале [1].

Выводы

В широком интервале температур существует сильная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, которая подчиняется закону Кюри—Вейса, следующему из термодинамической теории.

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C},$$

где C — константа Кюри, изменяющаяся для различных кристаллов от $\sim 10^8$ до $\sim 10^5$ К; особенно ярко эта зависимость проявляется в области температур фазового перехода.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры можно использовать для создания термочувствительных приборов. В основе схемы должно лежать измерение частоты контура с сегнетоэлектрическим конденсатором (термочувствительный элемент) в зависимости от температуры. Для диэлектрических кристаллов (монокристалл BaTiO_3 имеет сопротивление 10^{12} Ом·см) можно пренебречь проводимостью и рассматривать чисто емкостное сопротивление конденсатора. В случае полупроводниковых сегнетоэлектрических кристаллов температуру можно измерять по зависимости угла сдвига фаз между током и напряжением. Характерные для полупроводниковой сегнетокерамики зависимости сдвига фаз от температуры приведены на рис. 1.

Особенно значительной оказалась зависимость диэлектрической проницаемости от температуры в области фазового перехода, поэтому для точных измерений температуры желательно использовать именно эту область.

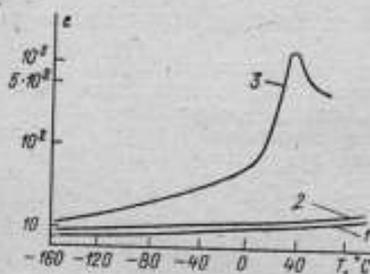


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости триглицинульфата
1, 2 — несегнетоэлектрические оси; 3 — сегнетоактивная ось

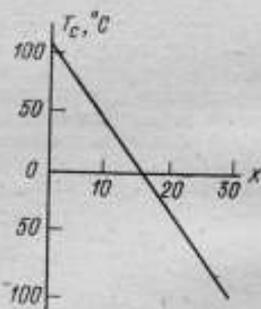


Рис. 2. Диаграмма фазовых переходов в твердых растворах BaTiO_3 — BaSnO_3 . По оси ox откладывается концентрация BaSnO_3 в мол. %

Имеется множество сегнетоэлектрических кристаллов с различными точками фазового перехода, перекрывающими большую область температур. Кроме того, при образовании твердых растворов (например, BaTiO_3 — BaSnO_3 — BaZnO_3) происходит снижение температуры точки Кюри (рис. 2). Это позволит получать сегнетоэлектрические кристаллы с заданной температурой фазового перехода, а также создавать элементы с высокой термочувствительностью в заданной области температур. Оценки показывают, что $\frac{d \ln C}{dT} \approx 10-10^3 \text{ K}^{-1}$, где C — емкость.

Использование сегнетоэлектрических кристаллов в качестве термочувствительных веществ объясняется сильной зависимостью их свойств (диэлектрической проницаемости) от температуры в диапазоне порядка десятка градусов вблизи точки Кюри. В узком интервале (~ 1 К) вблизи точки Кюри это позволит проводить особо точные измерения температуры, так как закон Кюри—Вейса выполняется до температур $T - T_C \approx 10^{-3}$ К, в то время как для фазовых переходов в ферромагнитных кристаллах он выполняется до температур $T - T_C \approx 1-10$ К. Предлагаемый метод, благодаря устранению контакта сегнетоэлектрика с металлом, дает возможность избавиться от временной нестабильности, связанной с изменением концентрации примесей в кристаллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., «Наука», 1968. 184 с. с ил.
2. Минкин С. Б., Шашков А. Г. Позисторы. М., «Энергия», 1973. 83 с. с ил.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М., «Наука», 1964. 508 с. с ил.
4. Гинзбург В. Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода. — «Журнал экспериментальной и теоретической физики», 1949, вып. 1, с. 36—41.
5. Гинзбург В. Л. Теория сегнетоэлектрических явлений. — «Успехи физических наук», 1949, вып. 4, с. 490—525.
6. Смоленский Г. А., Боков В. Л., Исупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., «Наука», 1971. 476 с. с ил.
7. Devonshire A. F. Theory of Ferroelectricity. — «Adventural in Phys.», 1954, N 10, p. 86—125.
8. Гинзбург В. Л. Некоторые замечания о фазовом переходе второго рода и микроскопические теории сегнетоэлектрика. — «Физика твердого тела», 1960, вып. 10, с. 2031—2034.
9. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., «Мир», 1965. 593 с. с ил.
10. Струков Б. А. Теплоемкость монокристаллического триглицинсульфата в интервале температур 0—55° С. — «Физика твердого тела», 1964, вып. 9, с. 2862—2864.
11. Hoshino S., Mutsui T., Iona F., Pepinsky R. Dielectric and Thermal Study of Tri-Glycine Sulfate and Tri-Glycine Fluoroberylate. — «The Physical Review», 1957, N 5, p. 1255—1259.
12. Амин М., Струков Б. А. Теплоемкость монокристаллического RbH_2PO_4 . — «Физика твердого тела», 1968, вып. 10, с. 3158—3160.
13. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Изд. иностран. лит., 1960. 290 с. с ил.
14. Мурзин В. Н., Пасынков Р. Е., Соловьев С. П. Сегнетоэлектричество и динамика кристаллической решетки. — «Успехи физических наук», 1957, вып. 1, с. 41—67.
15. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. — «Adventural in Physics», 1961, N 40, p. 401—408.
16. Рез И. С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью. — «Успехи физических наук», 1967, вып. 3, с. 633—657.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.626.2

В. Д. Микина, Ю. Л. Готлиб
ВНИИМ

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ КАЛОРИМЕТР С ВРАЩАЮЩЕЙСЯ БОМБОЙ

В результате работ, проведенных ВНИИМ за последние десять лет, обеспечено единство измерений в калориметрии сжигания органических веществ, содержащих С, Н, О, N [1]. Однако метрологическое обслуживание не охватывает калориметрию элементоорганических соединений, исследуемых с помощью калориметров с вращающейся бомбой. С целью обеспечения единства и повышения точности измерений в этой области во ВНИИМ разрабатывается аппаратура для аттестации образцовых элементоорганических веществ. В 1967—1969 гг. был создан опытный образец калориметра с вращающейся бомбой [2]. Необходимость усовершенствования этого прибора привела к разработке калориметра типа ВР—2.

В отличие от прототипа в калориметре ВР-2 (рис. 1) движение бомбы передается от двигателя, расположенного над калориметром, с помощью гибкого привода. Такой способ вращения является предпочтительным, так как ввод ведущего вала через наружную и внутреннюю стенки оболочки требует создания сложных водонепроницаемых уплотнений. Изменение числа оборотов выходного вала осуществляется с помощью коробки передач, тогда как в предыдущей конструкции для этого требовалась смена шестерен, надетых на вал.

Вращение бомбы в калориметрическом сосуде осуществляется относительно двух взаимноперпендикулярных осей. Привод бомбы включает в себя синхронный электродвигатель Г-509, коробку передач, обеспечивающую различное число оборотов выходного вала (15, 45, 30, 60, 75, 90 об/мин) и гибкий шланг. Последний через поводковую муфту 2 приводит в движение

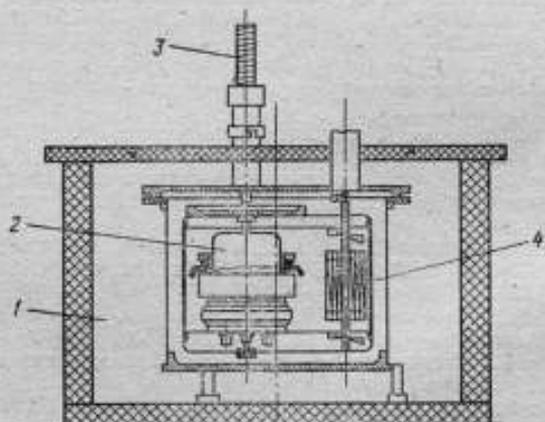


Рис. 1. Калориметр ВР-2

1 — оболочка калориметра; 2 — бомба; 3 — гибкий шланг; 4 — мешалка и нагреватель сосуда

ведущий вал 1 (рис. 2). На конце вала закреплена шестерня 3, находящаяся в зацеплении с колесом 4. При вращении ведущего вала 1 калориметрическая бомба, установленная в обойме 5, поворачивается относительно горизонтальной оси, приводя в зацепление жестко закрепленное на обойме колесо 6 и колесо 7, неподвижно установленное в сосуде. При этом происходит поворот бомбы в двухрядном насыпном подшипнике 8 относительно вертикальной оси.

Подшипники, обеспечивающие возможность вращения бомбы в сосуде, а также шарики насыпного подшипника 8 изготовлены из нержавеющей стали марки 9Х18.

Конструкция калориметрической бомбы предусматривает возможность работы с элементарными соединениями. Внутренняя поверхность ее футерована платиной ПЛ 99,9 ГОСТ 13498-68. Все детали, соприкасающиеся в процессе работы с бомбовой жидкостью и продуктами сгорания, также выполнены из платины. Уплотнение бомбы осуществляется, как и в предыдущей конструкции, с помощью фторопластовой прокладки при поджатии накидной гайки.

Остальные узлы калориметра — оболочка, пульт управления — аналогичны соответствующим узлам калориметра В-06 [3].

Тепловой эквивалент калориметра определялся путем сжигания бензойной кислоты марки К-2, аттестованной с погрешностью 0,02%. Температура калориметра измерялась платиновым термометром сопротивления. Температурный ход калориметра в начальном и конечном периодах составлял соответственно $4,2 \cdot 10^{-3}$ и $1,2 \cdot 10^{-3}$ К/мин. Продолжительность главного периода составляла 15 мин, причем через 2 мин после зажигания навески исследуемого вещества и до конца опыта бомба приводилась во вращение со скоростью 15 об/мин. Полученные экспериментальные данные приведены

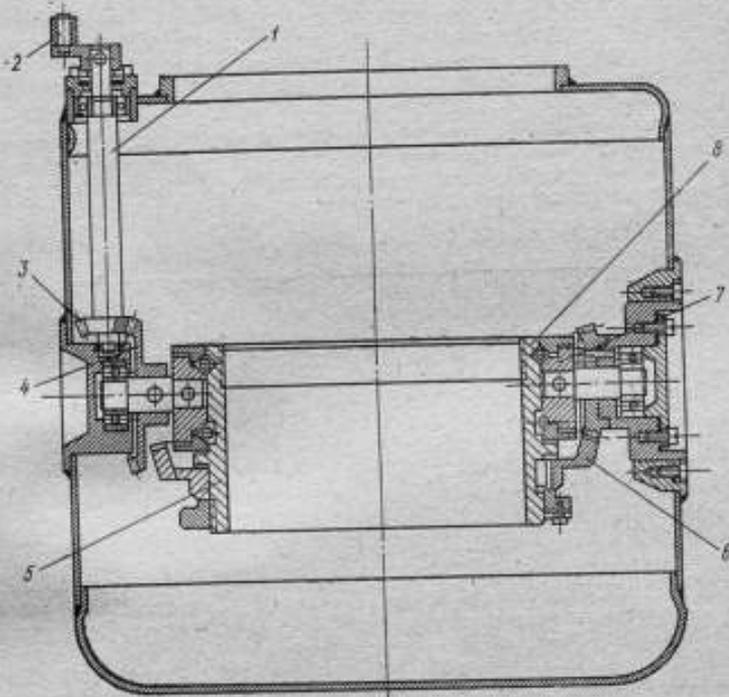


Рис. 2. Механизм вращения бомбы

в табл. 1. Здесь m — масса бензойной кислоты; t_k — температура помещения; ΔT — подъем температуры, наблюдаемый в опыте; k — константа охлаждения; δ и q — поправки на теплообмен и образование азотной кислоты соответственно; H — тепловой эквивалент калориметра.

Из данных табл. 1 следует, что среднее квадратическое отклонение результата измерений составляет 0,010%. Это значение получено в условиях, отличающихся от нормальных: температура помещения колебалась от 20,1 до 22,0° С, что обусловило сильный разброс значений константы охлаждения (порядка 10%).

Высокая воспроизводимость значения теплового эквивалента свидетельствует о надежности созданной калориметрической аппаратуры. Погрешность определения теплового эквивалента калориметра ВР-2 равна 0,02%.

Таблица 1

| <i>m</i> , г | <i>t</i> _ж , °С | ΔT , К | $k \cdot 10^3$, с ⁻¹ | δ , К | q , Дж | H , Дж/К |
|--------------|----------------------------|----------------|----------------------------------|--------------|----------|------------|
| 0,99949 | 21,2 | 1,6415 | 2,44 | 0,0260 | 3,38 | 16353,0 |
| 0,99964 | 20,1 | 1,6359 | 2,61 | 0,0201 | 2,38 | 16352,3 |
| 0,99942 | 22,0 | 1,6415 | 2,39 | 0,0260 | 2,39 | 16352,3 |
| 0,99937 | 21,0 | 1,6157 | 2,39 | 0,0247 | 2,65 | 16349,4 |
| 0,99975 | 20,5 | 1,6360 | 2,65 | 0,0202 | 4,27 | 16354,6 |

Среднее 16352,32

Сравнение полученных данных с аналогичными характеристиками других калориметров (табл. 2) позволяет сделать заключение о соответствии калориметра ВР—2 требованиям, предъявляемым к современной аппаратуре для определения теплот сгорания элементоорганических веществ.

Таблица 2

| Разработчик калориметра | Год | Погрешность, % |
|-------------------------|------|----------------|
| Vjellerup L. [4] | 1961 | 0,010 |
| Carson A. S. [6] | 1970 | 0,011 |
| Колесов В. П. [5] | 1971 | 0,020 |
| Barnes D. S. [7] | 1973 | 0,011 |
| ВНИИМ | 1973 | 0,010 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Б. Н., Сергеев О. А., Микина В. Д. и др. Метрологические основы измерений тепловых величин в СССР. — «Измерительная техника», 1974, № 5, с. 31—35 с ил.
2. Махина А. П., Микина В. Д., Олейник Б. Н., Псавко Б. Р. Калориметр с вращающейся бомбой для прецизионных определений теплоты сгорания элементоорганических соединений. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 83—90 с ил.
3. Микина В. Д., Олейник Б. Н. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ. — «Труды институтов Комитета», вып. 84 (144), М.—Л., Изд-во стандартов, 1966, с. 18—21 с ил.
4. Vjellerup L. Combustion calorimetry of organic bromine compounds. — «Pure and Appl. Chem.», 1961, N 1—2, p. 45—47.
5. Колесов В. П., Славуцкая Г. М., Алехин С. П., Скуратов С. М. Калориметр с вращающейся бомбой для определения теплот сгорания галогенорганических соединений. — «Журнал физической химии», 1972, № 8, с. 2138—2141 с ил.
6. Carson A. S., Carson E. M., Spenser I. A., Stelle W. V. Enthalpy of Combustion of organo-metallic compounds measured with vacuum-jacketed, rotating, aneroid calorimeter. — «Trans. Faraday Soc.», 1970, N 66, p. 2459—2463.
7. Barnes D. S., Mortimer C. T. The enthalpy of formation tetracyanomethane. — «J. Chem. Thermod.», 1973, N 5, p. 481—483.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЧАЮЩИЙСЯ КАЛОРИМЕТР РЕАКЦИЙ

Во ВНИИМ ведутся работы по созданию метрологической базы для термохимических измерений теплот реакций и растворения неорганических веществ. В процессе разработки аппаратуры метрологического назначения создана прецизионная калориметрическая установка для измерения теплот растворения и реакций высокоагрессивных веществ. Установка состоит из калориметра, стенда для регулирования температурных режимов калориметра и для измерения электрической энергии, а также стенда для измерения температуры в сосуде. Температурный диапазон измерений калориметра составляет 25—90° С. Основные узлы калориметра являются предметом двух изобретений [1, 2].

Калориметр состоит из сосуда, двух адиабатических экранов и внешней оболочки. Перемешивание реагирующих веществ происходит при качании сосуда вместе с адиабатическими экранами внутри внешней оболочки на угол ~ 180° со скоростью 20, 40 или 60 качаний в минуту.

Калориметр (см. рисунок) снабжен двумя сменными реакционными сосудами 1 емкостью 50 и 150 мл из нержавеющей стали. Внутренние поверхности сосудов, контактирующие с раствором, плакированы платиной. Герметизация сосуда производится при помощи фторопластовой мембраны 5 и накладной гайки 6 с восемью расположенными по кругу болтами, навинчивающейся на верхнюю часть реакционного сосуда. Реагент вводится с помощью ампулы 4. Ампула выполнена в виде цилиндра, торец которого герметично закрыт фторопластовой пленкой 11. Объем ампулы 2 мл. Ампула помещена в корзиночку 3 с жестким основанием и подвешена внутри реакционного сосуда. Ампула и корзиночка изготовлены из платины. Прорезание фторопластовой пленки ампулы производится ножом 10, на который давит мембрана при ее прогибе в момент удара штока спускового механизма 7. Герметизация сосуда при этом не нарушается. Контакт вещества с растворителем происходит после прорезания фторопластовой пленки ампулы.

На внешней поверхности реакционного сосуда намотан нагреватель, служащий для градуировки калориметра электрическим током. Реакционный сосуд вставляется в притертый к нему тонкостенный стакан 2 из нержавеющей стали, на который намотан платиновый термометр сопротивления 13, служащий для измерения температуры калориметрической системы. Термометр сопротивления включен в измерительную схему с потенциометром типа Р—348, показания которого регистрируются на самопишущем миллиамперметре типа И—37. Стакан окружен двумя адиабатическими экранами 8 и 9 с нагревателями. Чувствительными элементами, контролирующими разность температур между стаканом и адиабатическими экранами, служат медь-константановые термопары с двадцатью спаями 12. В системе автоматического адиабатического регулирования использованы серийные отечественные приборы. Погрешность поддержания адиабатического режима в опытах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ К. В начальном и конечном периодах опыта температурный ход системы отсутствовал. Максимальное отклонение температуры стакана и адиабатического экрана в главном периоде составляло $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Защитная внешняя оболочка 14 поддерживается при определенной температуре путем пропускания через нее воды из термостата типа ТС—16.

Основным метрологическим параметром калориметрических установок является погрешность определения теплового эквивалента калориметра, которая складывается из погрешности воспроизведения единицы количества теплоты электрически абсолютным методом и погрешности измерения изменения температуры в калориметре.

Количество теплоты, выделившееся при электрической градуировке калориметра, определяется путем измерения тока, протекающего через нагре-

ватель реакционного сосуда, напряжения на нагревателе и времени, в течение которого через нагреватель протекал ток. Длительность подачи энергии задается установкой реле времени РВ—4 и фиксируется печатающим хроно-

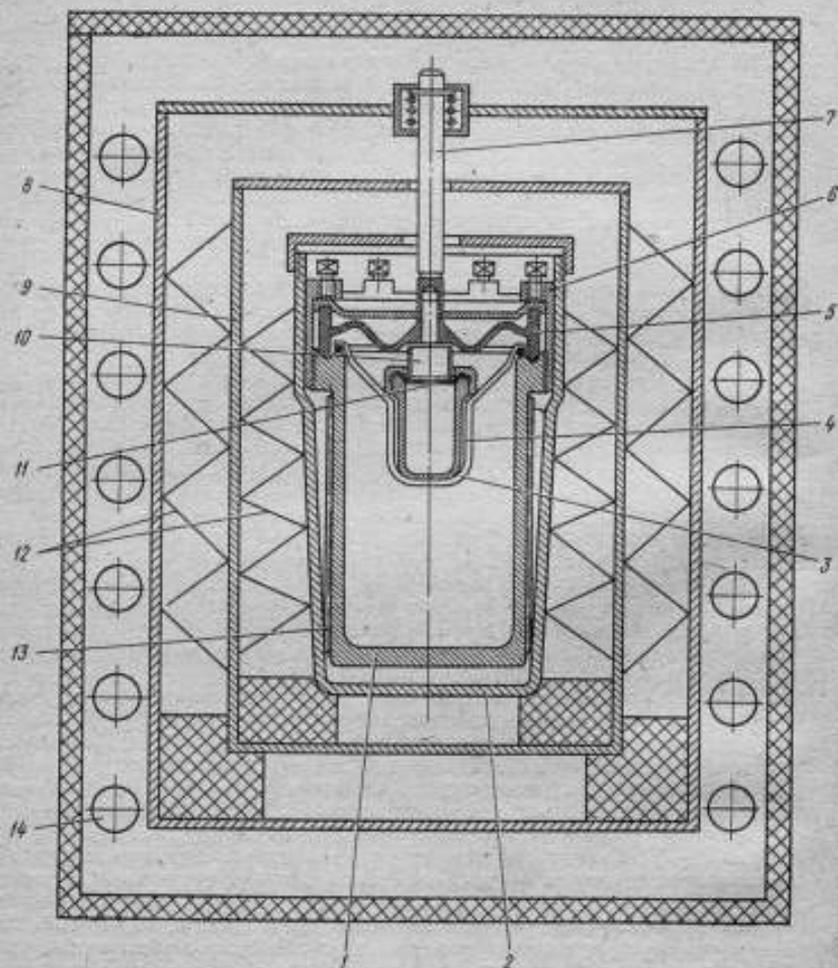


Схема адиабатического качающегося калориметра реакций

графом типа 21 Пм. Ток в цепь нагревателя поступает от низковольтного стабилизированного блока типа 591 и контролируется потенциометром Р348 по падению напряжения на образцовой катушке типа Р321. Падение напряжения на нагревателе измеряется потенциометром Р348 через делитель, построенный на образцовых катушках.

В таблице приведены результаты определения теплового эквивалента калориметрической установки при температуре 298К по формуле

$$H = \frac{Q}{\Delta t}$$

где H — тепловой эквивалент (Дж/К); Q — количество электрической энергии (Дж); Δt — изменение температуры в сосуде (К). Среднее квадратическое отклонение составило 0,90 (0,05%). Частота качаний сосуда в опытах составляла 20 в минуту. Длительность главного периода — 32 мин.

Таблица

| Напряжение на нагревателе, В | Сила тока в нагревателе, А | Время пропускания тока, с | Подъем температуры в опыте, К | Сопротивление нагревателя, Ом | Тепловой эквивалент калориметра, Дж/К |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 10,8896 | 0,695177 | 118,545 | 0,536 | 15,664 | 1674,28 |
| 10,8869 | 0,695217 | 119,679 | 0,542 | 15,660 | 1671,69 |
| 10,8907 | 0,695217 | 119,163 | 0,539 | 15,665 | 1674,22 |
| 10,8872 | 0,695191 | 119,080 | 0,539 | 15,661 | 1672,35 |
| 10,8876 | 0,695181 | 119,377 | 0,540 | 15,662 | 1673,53 |
| 10,8865 | 0,695173 | 119,936 | 0,543 | 15,660 | 1672,08 |
| Среднее | | | | | 1673,01 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Б. Н., Микина В. Д., Новикова Л. А., Кавицкая Ц. М. Устройство для определения теплоты сгорания вещества. Авт. свид. № 224858. — «Бюллетень изобретений», 1968, № 26.
2. Микина В. Д., Князев В. Е., Никонов В. В., Степанов В. С. Адиабатический калориметр. Авт. свид. № 373551. — «Бюллетень изобретений», 1973, № 14.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.626—34

Б. И. Ковшов

ВНИИМ

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В МАССИВНОМ КАЛОРИМЕТРЕ СЖИГАНИЯ

Автоматическое регулирование процессов калориметрического опыта повышает точность поддержания заданных тепловых режимов. Как показывает практика [1], автоматические системы регулирования (САР) наиболее целесообразно собирать по агрегатному принципу на основе государственной системы приборов (ГСП). Выпускаемые промышленностью функциональные блоки реализуют требуемый закон регулирования (П, ПИ, ПИД), а ГСП позволяет оперативно изменять САР по мере разработки новых функциональных блоков.

Для обеспечения высокой точности поддержания тепловых процессов в массивном калориметре используется несколько САР. Несмотря на то, что объекты регулирования по своей конструкции и динамическим свойствам отличаются друг от друга, они могут управляться единой САР.

САР, входящие в массивный калориметр сжигания, по их функциям в калориметрическом опыте можно подразделить на следующие:

1. Системы автоматического регулирования адиабатических условий:
а) САР—I разности температур между калориметрической системой (ядром) и адиабатической оболочкой;

б) САР—II разности температур между адиабатической и фоновой оболочками.

2. Системы автоматического термостатирования:

а) САР—III вывод калориметрической системы на заданный температурный уровень и стабилизация на этом уровне;

б) САР—IV температуры изотермической оболочки жидкостного термостата калориметра;

в) САР—V, САР—VI температуры масляной ванны калориметрического и дифференциального мостов.

Системы автоматического регулирования адиабатических условий

Одним из наиболее эффективных методов исключения потерь тепла в калориметрической системе является изоляция ее от внешней среды посредством адиабатической оболочки [2—8].

На рис. 1 представлена конструктивная схема массивного калориметра сжигания. Теплообмен между ядром и адиабатической оболочкой отсутствует, если разность температур θ_0 между ними будет постоянной в течение всего опыта и достаточной для компенсации потерь тепла, обусловленных теплопроводностью по проводам и упорам, а также выделением тепла измерительным током термометров сопротивлений.

На рис. 2 приведены блок-схемы САР—I и САР—II. САР—I поддерживает заданную разность температур θ_0 между адиабатической оболочкой и ядром. Эта система состоит из специального дифференциального моста, в два смежных плеча которого включены поверхностные термометры сопротивления, предусилителя, преобразователя, регистратора, регулятора, усилителя мощности и нагревателя, расположенного на внешней поверхности адиабатической оболочки.

Чувствительность дифференциального моста составляет 0,2 мВ/К при использовании платиновых термометров сопротивлений $R_0 = 23,5$ Ома с током питания 4 мА. Дифференциальный мост позволяет задавать разность температур $\theta(\tau) = \theta_0$ в пределах 10^{-4} —2 К. Для созданной конструкции калориметра $\theta_0 = 0,03$ К, причем температурный ход ядра в начальном периоде опыта отсутствует. Предусилителем служит нановольтмикромперметр типа Ф 128/1, обеспечивающий необходимую чувствительность САР и имеющий собственный дрейф не более 5 нВ/ч. Преобразователь, представляющий собой делитель напряжения, преобразует токовый сигнал предусилителя в сигнал напряжения, который поступает на регистратор отклонений регулируемого параметра $\theta(0)$ и регулятор. В качестве регистратора используется комплект самопишущей аппаратуры Н—37, а в качестве регулятора—высокоточный прибор ВРТ—2.

Диапазон мощности полупроводникового усилителя [9] составляет 0—40 Вт при согласованной нагрузке 80 Ом. САР—I реализует ПИД закон регулирования и позволяет поддерживать разность температур θ_0 между ядром и адиабатической оболочкой с погрешностью, не превышающей $5 \cdot 10^{-4}$ К в начальном и конечном периодах опыта. В главный период опыта из-за большой скорости изменения температуры ядра (около 5 К/мин) САР—I не успевает мгновенно устранить отклонение разности температур $\theta(\tau)$ от заданной θ_0 , которое достигает 0,8 К. В связи с этим введена дополнительная схема подачи мощности на адиабатическую оболочку (см. рис. 2). Схема состоит из программного задатчика типа ПД—44УМ и полупроводникового усилителя мощностью 40 Вт. В качестве нагрузки последнего используется нагреватель (см. рис. 1), расположенный на адиабатической оболочке. Закон изменения мощности этого нагревателя подбирается по программе отдельно

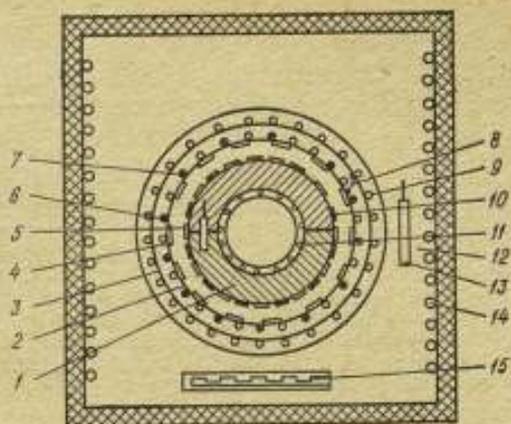


Рис. 1. Схема металлического калориметра сжигания

1 — калориметрическая система (ядро); 2 — адiabатическая оболочка; 3 — фольговая оболочка; 4, 5, 10, 13 — термометры сопротивления; 6, 7, 9, 11, 15 — нагреватели; 8 — термобатарея; 12 — водная оболочка; 14 — холодильник

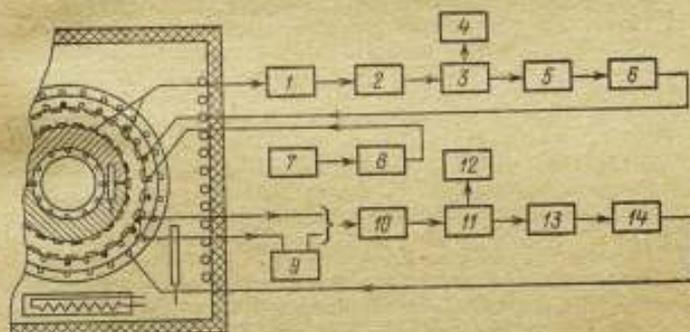
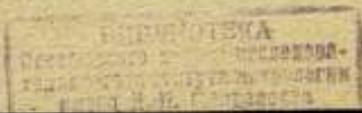


Рис. 2. Блок-схемы систем автоматического регулирования адiabатических условий. САР—I;

1 — специальный дифференциальный мост; 2 — предусилитель Ф128/1; 3 — преобразователь; 4 — регистратор Н-37; 5 — регулятор ВРТ-2; 6, 8 — усилители мощности; 7 — программный задачник ПД-44УМ

САР — II:

9 — компенсатор; 10 — предусилитель Ф116/1; 11 — преобразователь; 12 — регистратор Н-37; 13 — регулятор КП-1-П; 14 — усилитель мощности



для электрической градуировки и для сжигания бензойной кислоты. В массивном калориметре сжигания используется одна программа, так как тепловые процессы в этих опытах очень близки по мощности и продолжительности. Начало действия дополнительной схемы синхронизовано с началом главного периода опыта. В конце главного периода сигнал с выхода ПД—44УМ становится равным нулю, программный задатчик автоматически выключается. При такой системе автоматического регулирования отклонение в главный период не превышает 0,03 К и поправка на теплообмен (неадиабатичность) составляет не более $4 \cdot 10^{-6}$ К.

Для стабилизации теплообмена адиабатической оболочки с внешней средой служит фоновая оболочка. Разность $\theta_{\text{ф}}$ между температурами адиабатической $t_a(\tau)$ и фоновой оболочек $t_{\text{ф}}(\tau)$ должна быть постоянной в течение всего опыта $\theta_{\text{ф}} = t_a(\tau) - t_{\text{ф}}(\tau)$ и достаточной для вывода адиабатической оболочки из зоны перегрева в процессе регулирования. Разность $\theta_{\text{ф}}$ подбирается экспериментально и для массивного калориметра сжигания составляет около 3 К. САР—II поддерживает заданную разность температур $\theta_{\text{ф}}$. Так как требования к точности поддержания $\theta_{\text{ф}}$ значительно ниже, чем для θ_0 , то в САР—II используются функциональные блоки (предусилитель, регулятор) с менее высокими характеристиками, чем в САР—I. Разность температур $\theta_{\text{ф}}$ измеряется восьмиспайной термобатареей с чувствительностью 0,3 мВ/К. Разность температур $\theta_{\text{ф}}$ задается компенсатором, который представляет собой стабилизированный источник постоянного напряжения с регулируемым выходным напряжением. САР—II позволяет реализовать ПИ закон регулирования и поддерживать разность температур $\theta_{\text{ф}}$ с погрешностью 10^{-2} К в начальном и конечном периодах калориметрического опыта. В главный период погрешность возрастает до $3 \cdot 10^{-2}$ К.

Системы автоматического термостатирования

На рис. 3 приведены блок схемы САР—III и САР—IV. Вывод ядра на заданный температурный режим производится автоматически с помощью САР—III. Преобразователем температуры служит платиновый термометр сопротивления. При установлении в ядре температуры, близкой к заданной, выход регулятора переключается на полупроводниковый усилитель с меньшей номинальной мощностью, который и выводит ядро на заданный температурный режим. После этого САР—III отключается, и заданная температура поддерживается с помощью САР—I. Погрешность вывода на заданную температуру не превышает 10^{-4} К. Такие элементы схемы САР—III, как термометр сопротивления, калориметрический мост [10], предусилитель, преобразователь, регистратор, также служат для измерения и регистрации температуры ядра во время опыта.

САР—IV стабилизирует температуру жидкостной оболочки термостата (см. рис. 1), предназначенной для поддержания на необходимом уровне температуры среды, окружающей фоновую оболочку. Кроме того, жидкостная оболочка служит для термостатирования спаев платиновых и медных выводов термометров, расположенных на поверхностях ядра и адиабатической оболочки. Преобразователем температуры служит платиновый термометр сопротивления, включенный в схему моста постоянного тока. Элементы моста смонтированы в тонкостенной герметичной ямпуле, которая располагается в термостате (остальные элементы блок схемы САР—IV приведены на рис. 3). Погрешность стабилизации температуры жидкости термостата не более, $5 \cdot 10^{-4}$ К.

Для термостатирования масляных ванн калориметрического и дифференциального мостов используются САР—V и САР—IV (рис. 4). Автоматическое регулирование в них осуществляется двухпозиционным регулятором с контактным термометром ТК—53. В качестве переключающих элементов в цепи форсированной и регулируемой мощности использованы тиристоры. Схема регулирования предусматривает форсированный разогрев термостати-

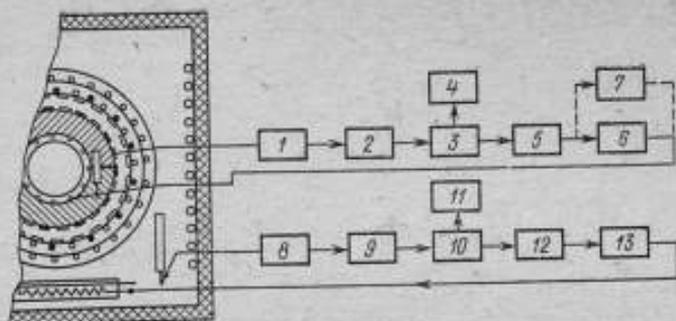


Рис. 3. Блок-схема систем автоматического термостатирования. SAR—III:

1 — calorиметрический мост УМК—1; 2 — предусилитель Ф126/1; 3 — преобразователь; 4 — регистратор Н—37; 5 — регулятор КП1—ТД; 6 — тиристорный усилитель мощности; 7 — полупроводниковый усилитель мощности.

SAR—IV:

8 — мост постоянного тока; 9 — предусилитель Ф116/1; 10 — преобразователь; 11 — регистратор Н—37; 12 — регулятор КП1—ТД; 13 — полупроводниковый усилитель мощности

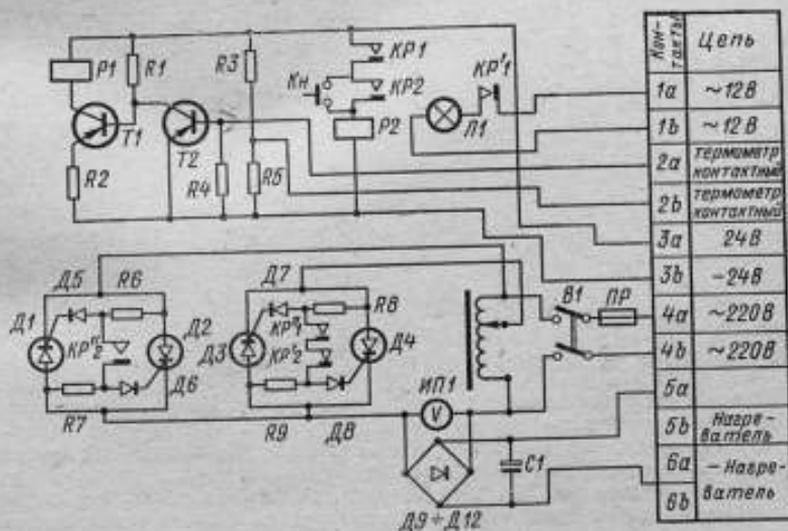


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема двухпозиционного регулятора

руемой жидкости до заданной температуры с последующим автоматическим переключением на режим регулирования. Качество регулирования зависит от чувствительности контактного термометра ТК—53, скорости перемещения термостатируемой жидкости и мощности, подаваемой на нагреватель. Погрешность стабилизации масляных ванн calorиметрического и дифференциального мостов не превышает $3 \cdot 10^{-3}$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 199—227.
2. West E. D. and Ginnings D. C. An adiabatic calorimeter for the range 30° to 500° C. — «C. J. Research NBS», 1958, N 4, p. 309—317.
3. West E. D. and Ginnings D. C. Automatic temperature regulation and Recording in Precision Adiabatic Calorimetry. — «Rev. Scient. Instrum.», 1957, N 12, p. 1010—1074.
4. Karasz F. E., O'Reilly I. M. Wide Temperature Range Adiabatic Calorimeter. — «Rev. Scient. Instrum.», 1966, N 3, p. 3—8.
5. Zabetakis M. G., Craig R. S. and Sterrett R. F. Automatic adiabatic calorimeter shield Control. — «Rev. Scient. Instrum.», 1957, p. 497—502.
6. Мамницкий В. М. Автоматический регулятор адиабатического режима низкотемпературного калориметра. — «Приборы и техника эксперимента», 1967, № 2, с. 193—198.
7. Колесов В. П., Сергеев Э. А., Скуратов С. М. Адиабатический калориметр малого объема для определения истинных теплоемкостей в интервале температур 12—340 К. — «Журнал физической химии», 1962, вып. 3, с. 647—651.
8. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. I. Изд. МГУ, 1966, 301 с. с илл.
9. Замковец В. А. Тиристорные усилители мощности в системах автоматического регулирования температуры. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 116—121.
10. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. М., Изд-во стандартов, 1964, 159 с. с илл.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.662 : 547.581.2—481

*В. Ф. Юшкевич, Г. А. Новиков,
Ю. И. Александров*

ВНИИМ

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ КАЛОРИМЕТРИИ СЖИГАНИЯ ХЛОР- И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Около четверти всех исследований в калориметрии сжигания посвящено измерениям энтальпии образования галогенсодержащих органических веществ. Методика таких измерений по точности приближается к измерениям теплоты сгорания хорошо изученных соединений, содержащих только углерод, водород и кислород [1]. Однако точность измерения теплоты сгорания зависит не только от применяемой аппаратуры, но и от методики определения поправок на побочные химические процессы. Как правило, погрешность определения этих поправок вносит основной вклад в общую погрешность измерения теплоты образования галогенсодержащих органических веществ.

Для проверки правильности проведения калориметрического исследования этой группы соединений еще в 1936 г. Постоянная термохимическая комиссия рекомендовала использовать вторичные образцовые вещества [2]. Для хлорсодержащих органических соединений была предложена пара-хлорбензойная кислота, а для фторсодержащих — мета-трифтортолуиновая кислота. Последняя позже была отвергнута Гудом [3] из-за сложности ее очистки, а взамен предложена пара-фторбензойная кислота.

Интенсивное исследование этих образцовых веществ началось только в конце 60-х гг., когда была окончательно отработана методика сжигания

и созданы калориметры с вращающейся бомбой. Повышение точности калориметрических измерений потребовало расширения исследований вторичных образцовых веществ. Это нашло отражение в решениях Весесоюзных конференций [4] и в решениях 24-й калориметрической конференции США. Комиссия по стандартным веществам при ИЮПАК в 1971 г. предложила перечень первоочередных веществ, рекомендованных к использованию в калориметрии сжигания, в который вошли пара-хлор- и пара-фторбензойная кислоты.

Рассмотрим применяемые во ВНИИМ способы получения образцовых пара-фтор- и пара-хлорбензойных кислот.

Пара-хлорбензойная кислота

Наиболее распространенными способами очистки *p*-хлорбензойной кислоты является обработка ее разбавленным раствором NaOH с последующим подкислением HCl, а также перекристаллизация из воды, спирта, бензола или другого растворителя (табл. 1). Однако так как однократной перекристаллизации недостаточно для получения реактива, пригодного для определения теплоты сжигания, образцы *p*-хлорбензойной кислоты, очищенные более тщательно. Многократная перекристаллизация из воды [5] из-за крайне низкой растворимости *p*-хлорбензойной кислоты очень трудоемка и может использоваться только для получения малых количеств вещества. В работе [13] *p*-хлорбензойная кислота очищалась двукратной перекристаллизацией из высокочистого бензола и вакуумной сублимацией при давлении около 1 Па. Чистота полученного образца составляла 99,9% при анализе на Cl⁻ [15]. В [14] исследованию подвергались два образца, один из которых был получен многократной перекристаллизацией *p*-хлорбензойной кислоты, снятенарованной из *p*-хлортолуола (чистота по результатам титрования 100,09 ± 0,08%), а второй — перекристаллизацией промышленного образца фирмы «Fluka» из метилэтилкетона (чистота по результатам титрования 100,08 ± 0,06%). Анализ второго образца на дифференциальном сканирующем калориметре показал, что его чистота равна не менее 99,9%.

На основании анализа литературных данных и изучения физико-химических свойств во ВНИИМ была выбрана следующая последовательность операций при очистке выпускаемой промышленностью *p*-хлорбензойной кислоты (ТУ 6—09—1822—72): обработка *p*-хлорбензойной кислоты NaOH и HCl, перекристаллизация из спирта, сублимация, зонная сублимация. На первом этапе очистки *p*-хлорбензойная кислота переводилась в хорошо растворимую натриевую соль, фильтровалась для отделения механических примесей и освобождалась от нейтральных органических примесей экстракцией бензолом. В процессе отмывания от иона Cl⁻ после подкисления HCl частично достигалась очистка *p*-хлорбензойной кислоты от орта- и метанизомеров, которые легче растворяются в воде. Для перекристаллизации из спирта использовался предварительно очищенный этиловый спирт. При сублимации, наряду с удалением легколетучих примесей, достигалась окончательная осушка *p*-хлорбензойной кислоты. Сублимация проводилась на установке УТС—01 [27] в потоке воздуха при температуре в зоне 165° С, температуре газаносятеля 180° С, температуре конденсатора 70° С и скорости потока газаносятеля 46,8 л/ч. Загрузка 100 г. Выход продукта 55—60%.

В табл. 2 приведены результаты анализов, проведенных на отдельных этапах очистки. Применение метода, сочетающего весовой и потенциометрический анализы [17], обеспечило определение содержания нитрирующих примесей с погрешностью 0,02%. Исходная кислота и конечный продукт подвергались анализу криометрическим методом [27].

По данным криометрического метода, чистота исходной *p*-хлорбензойной кислоты не превышала 99,5 мол.%. (Точная оценка чистоты этим методом затруднена вследствие разложения анализируемого вещества при плавлении. Более подробно термическая стабильность *p*-хлорбензойной кислоты будет рассмотрена ниже). В результате анализа этой же партии исходной кислоты методом титрования было получено значение 99,89%. Расхождение между результатами анализа, полученными двумя различными методами,

объясняется наличием в анализируемом образце значительного количества кислых примесей. В ходе дальнейшей очистки они удаляются, о чем свидетельствует совпадение результатов анализа конечного продукта очистки, выполненных этими же методами.

Таблица 1

| Автор и год разработки | Метод очистки |
|-------------------------------|--|
| Karlsson K. J., 1941 [5] | Многочкратная перекристаллизация из воды |
| Davis M. M., 1958 [6] | Перекристаллизация из воды, спирта, бензола |
| Грагеров И. П., 1959, [7] | Возгонка в вакууме |
| Charman N. B., 1962 [8] | Перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты |
| Charman N. B., 1963 [9] | Перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты, этанола |
| Steigman J., 1967 [10] | Многочкратная перекристаллизация из воды |
| Hanrahan E. S., 1967 [11] | Вакуумная сублимация |
| Charman N. B., 1968 [12] | Перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты, этанола или бензола |
| Гаджиев С. Н., 1968 [13] | Двухкратная перекристаллизация из бензола, вакуумная сублимация |
| Sinke G., Hu A. T., 1972 [14] | Образец LB: многочкратная перекристаллизация синтезированного образца Образец BR: перекристаллизация промышленного образца из метилэтилкетона |

Таблица 2

| Этап очистки | Чистота образцов л-хлорбензойной кислоты, %, на различных этапах очистки | | | | | | Среднее значение | Δx^* | Метод анализа |
|------------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------------|-------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| Исходная | 99,91 | 99,91 | 99,97 | 99,87 | 99,91 | 99,79 | 99,89 | 0,06 | Титрование Криометрический |
| | 99,58 | 99,35 | 99,60 | 99,63 | 99,65 | 99,60 | 99,57 | 0,12 | |
| После обработки NaOH и HCl | 99,36 | 99,34 | 99,46 | 99,38 | 99,55 | 99,39 | 99,41 | 0,09 | Титрование |
| После перекристаллизации из спирта | 99,87 | 99,89 | 99,89 | 99,88 | 99,89 | 99,80 | 99,80 | 0,01 | То же |
| После сублимации в потоке воздуха | 99,95 | 99,97 | 99,96 | 99,97 | 99,98 | 99,98 | 99,97 | 0,01 | * |
| | 99,97 | 99,94 | — | — | — | — | — | — | |

* Δx — доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95.

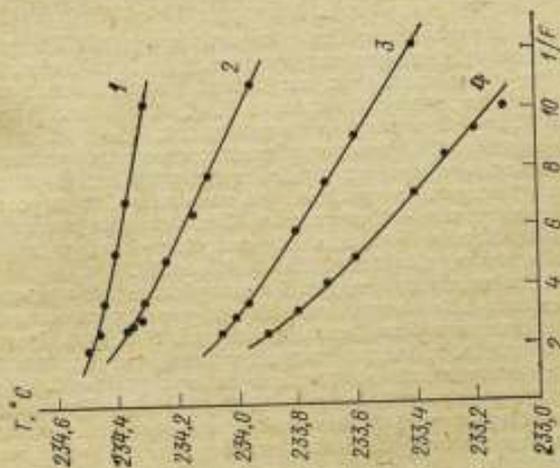


Рис. 1. Изменение температуры фазового равновесия *p*-хлорбензойной кислоты при четырехкратном плавлении образца (кривые 1—4) и скорости нагрева 2 К/мин

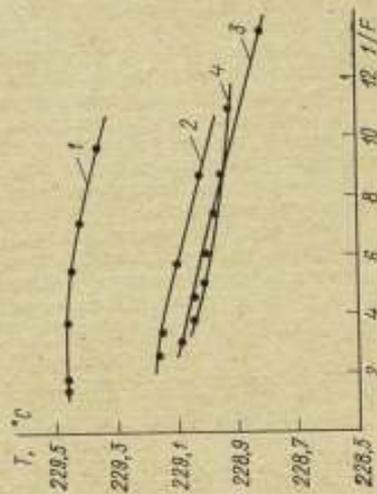


Рис. 2. Изменение температуры фазового равновесия *p*-хлорбензойной кислоты при четырехкратном плавлении образца (кривые 1—3) и скорости нагрева 0,2 К/мин

В работе [14] при определении чистоты *n*-хлорбензойной кислоты в сканирующем калориметре не обнаружено ее разложения. Однако в ходе предварительных исследований нами было отмечено смещение кривой плавления при повторных измерениях, что наводило на мысль о термической нестабильности *n*-хлорбензойной кислоты. Возможность увеличения количества примесей за счет продуктов коррозии исключалась проведением опытов в ячейке из платиноиридиевого сплава [16]. Об отсутствии коррозии свидетельствует также постоянство веса ячейки после окончания серии измерений. Если вещество не разлагается, то наклон прямой, представляющей зависимость между температурой плавления и величиной обратной доле жидкой фазы ($1/F$), сохраняется неизменным при повторных измерениях. Однако для *n*-хлорбензойной кислоты, как видно из рис. 1, после каждого повторного опыта наклон прямой увеличивается, что свидетельствует об увеличении количества примесей вследствие разложения кислоты после выдерживания при температуре плавления. Изменение наклона кривых на рис. 1 определяется увеличением содержания примесей в процессе предварительного плавления (2 ч) перед проведением опыта, так как продолжительность самого опыта при скорости нагревания 2 К/мин не превышает 20 мин.

Если продолжительность самого опыта велика, количество примесей образующихся за этот период, становится соизмеримым с количеством примесей в исходном материале, и зависимость $T = \varphi\left(\frac{1}{F}\right)$ уже не может служить критерием чистоты. В этом случае в зависимости от соотношения скоростей плавления и разложения образца кривая $T = \varphi\left(\frac{1}{F}\right)$ может быть почти параллельна оси абсцисс, имитируя кривую плавления для 100-процентно чистого вещества (рис. 2). Об этом свидетельствует значительное уменьшение температуры T_0 , определяемое экстраполяцией кривой $T = \varphi\left(\frac{1}{F}\right)$ до $\frac{1}{F} = 0$.

На рис. 2 представлена зависимость $T = \varphi\left(\frac{1}{F}\right)$ для *n*-хлорбензойной кислоты, полученная при нагревании вещества со скоростью 0,2 К/мин. В этом случае продолжительность плавления вещества составляет 200 мин. Появление максимума вообще невозможно при отсутствии значительного разложения. Кроме того, если экстраполяция кривых 1, 2, 3, 4 (рис. 1) приводит к близким значениям T_0 , то экстраполяция кривых 1, 2, 3, 4 (рис. 2) дает совершенно различные значения T_0 , уменьшающиеся после каждого эксперимента. Проведенные исследования кривых плавления *n*-хлорбензойной кислоты не только подтвердили разложение кислоты при плавлении, но и установили что оно происходит со значительной скоростью. Последнее не позволяет проводить оценку степени чистоты образцов *n*-хлорбензойной кислоты с систематической погрешностью, меньшей 0,02—0,03 мол. %.

Для оценки степени чистоты очищенной *n*-хлорбензойной кислоты были проведены опыты с добавлением антрацена. Чтобы уменьшить влияние разложения, скорость нагревания была выбрана равной 2 К/мин. Результаты анализа представлены в табл. 2. Можно констатировать, что содержание примесей в очищенной *n*-хлорбензойной кислоте не превышает 0,05 мол. %, Таким образом, чистота полученных образцов *n*-хлорбензойной кислоты удовлетворяет требованиям, предъявляемым к вторичным образцовым веществам [28]. В настоящее время проводятся опыты по определению теплоты сгорания полученных образцов.

Пара-фторбензойная кислота

Наиболее распространенными способами очистки *n*-фторбензойной кислоты (табл. 3) являются: обработка NaOH или Na_2CO_3 с подкислением HCl; перекристаллизация из воды, спирта и спиртоводных смесей, бензола, уксусной кислоты; сублимация. При получении *n*-фторбензойной кислоты в ра-

боте [3] сравнивались два метода очистки. Первый образец был синтезирован и очищен сначала перекристаллизацией из 50-процентного водного этанола, а затем сублимацией в вакууме при 130—140° С; второй — получен перекристаллизацией выпускаемой промышленностью л-фторбензойной кислоты из 50-процентного водного этанола и шестью проходами зонной плавки. Анализ образцов титрованием дал одинаковые результаты: 99,93%. В [26] для изучения теплоты сжигания использовался образец пара-фторбензойной кислоты, очищенный 55 проходами зонной плавки. Чистота полученного образца составляла 99,95% (по результатам криометрического метода анализа). В настоящей работе для получения вторичного образцового вещества исходной служила выпускаемая промышленностью л-фторбензойная кислота марки «Ф», имеющая чистоту 99,0%. На основании анализа литературных данных была предложена следующая схема очистки: вакуумная сублимация, перекристаллизация из уксусной кислоты, вакуумная сублимация, зонная сублимация или зонная плавка. В качестве первого этапа была выбрана сублимация, так как она позволяет вместе с легколетучими примесями отделить и механические загрязнения. Кроме того, при этом отпадает необходимость горячего фильтрования на втором этапе очистки — перекристаллизации из уксусной кислоты. Для удаления захваченной кристаллами в результате перекристаллизации воды и уксусной кислоты была проведена повторная вакуумная сублимация. Она осуществлялась на установке УГС—01 в следующем режиме: температура в зоне сублимации 145—150° С; температура конденсатора 30° С; остаточное давление в системе 30—60 Па; загрузка 150 г; выход продукта 60—70%.

Таблица 3

| Автор и год разработки | Метод очистки |
|---------------------------|---|
| Williams F. R., 1934 [18] | Обработка Na_2CO_3 и HCl , перекристаллизация из воды |
| Maryott A. A., 1941 [19] | Двухкратная перекристаллизация из толуола |
| Bockemüller W., 1948 [20] | Обработка K_2CO_3 и HCl |
| Poráth J., 1950 [21] | Двухкратная перекристаллизация из воды, двухкратная перекристаллизация из 30% этилового спирта |
| Good W. D., 1956 [3] | Образец А: перекристаллизация из 50% этилового спирта, вакуумная сублимация при 130°—140°С. Образец В: перекристаллизация из 50% этилового спирта, шесть проходов зонной плавки в атмосфере гелия |
| Pichat L., 1959 [22] | Вакуумная сублимация |
| Joshi K., 1960 [23] | Обработка K_2CO_3 и HCl |
| Chapman N. V., 1962 [8] | Перекристаллизация из безводной уксусной кислоты |
| Hopff H., 1962 [24] | Обработка NaOH и HCl |
| Cox J. D., 1964 [25] | 55 проходов зонной плавки |
| Steigman J., 1967 [10] | Вакуумная сублимация |
| Bertrand G. L., 1968 [26] | Сублимация, двухкратная фракционная перекристаллизация |
| Hanrahan E., 1968 [11] | Перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты, водноспиртовой смеси, бензола |

Зонная сублимация и зонная плавка проводились на установке УЗПС—03 [27]. Для зонной сублимации использовался контейнер из стекла «спирекс» диаметром 30 и длиной 680 мм. Общая длина слитка л-фторбензойной кислоты 120 мм. Длина зоны 30 мм. Количество зонных проходов — четыре. Температура в зоне сублимации составляла 150° С. Остаточное давление в контейнере — около 1 Па. Выход продукта — 70% от загрузки. Как видно из табл. 4, при выбранной схеме очистки зонная сублимация неэффективна, поэтому в дальнейшем применялась зонная плавка.

Зонная плавка проводилась в контейнере из стекла «спирекс» диаметром 30 мм. По длине слитка было создано восемь расплавленных зон высотой 10—20 мм каждая, двигавшихся сверху вниз. Загрузка — 140 г. После очистки верхняя и нижняя часть слитка отбрасывались. Выход продукта — 60%. Как видно из табл. 4, л-фторбензойная кислота, очищенная методом зонной плавки, имеет чистоту, удовлетворяющую требованиям к образцовому веществу в калориметрии сжигания [28].

Таблица 4

| Этап очистки | Метод анализа | Чистота образцов л-фторбензойной кислоты, % на различных этапах очистки | | | | | | Среднее значение | Δг* |
|--|-----------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| Исходная | Титрование | 99,11 | 98,90 | 99,06 | 99,04 | 99,01 | — | 99,02 | 0,1 |
| После сублимации | То же | 99,46 | 99,55 | 99,48 | 99,59 | 99,52 | — | 99,50 | 0,04 |
| После перекристаллизации из уксусной кислоты | » | 100,13 | 100,16 | 100,17 | 100,18 | 100,20 | — | 100,17 | 0,03 |
| После повторной сублимации | » | 100,02 | 99,96 | 99,89 | 99,94 | 99,93 | 100,03 | 99,96 | 0,06 |
| | Криометрический | 99,98 | 99,51 | 99,64 | 99,64 | — | — | 99,59 | — |
| После зонной сублимации | То же | 99,782 | 99,720 | 99,613 | 99,420 | 99,848 | 99,755 | 99,70 | 0,16 |
| После зонной плавки | » | 99,981 | 99,965 | 99,979 | 99,986 | — | — | 99,983 | 0,005 |
| I партия (50 зонных проходов) | | 99,998 | 99,992 | 99,998 | 99,993 | — | — | 99,995 | 0,005 |
| II партия (100 зонных проходов) | | | | | | | | | |

* Δг — доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95.

Полученные образцы л-хлорбензойной и л-фторбензойной кислот удовлетворяют требованиям, предъявляемым к вторичным образцовым веществам. В настоящее время ведутся работы по определению теплот сжигания этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Ю. И., Юшкевич В. Ф. Калориметрия сжигания органических веществ, М., Изд-во стандартов, 1973, с. 1—53.
2. *Revue analytique et critique de thermochimie organique appendices au premier rapport de la Commission Permanente de Thermochimie*. Paris, Acad. Press., 1936.

3. Good W. D., Scott D. W., Waddington G. Combustion calorimetry of organic fluorine compounds by a rotating-bomb method.—*J. Phys. Chem.*, 1956, v. 60, p. 1080—1089.

4. Решения 5 Всесоюзной конференции по калориметрии.—*«Журнал физ. химии»*, 1972, № 4, с. 1065—1066; решения 7 Всесоюзной конференции по калориметрии.—*«Журнал физ. химии»*, 1974, № 5, с. 1136—1137.

5. Karlsson K. J. Zur thermochemie einiger chlor- und iodhaltiger Benzolderivate. Lund, Univ. Press, 1941, p. 104.

6. Davis M. M., Hetzer H. B. Relative strengths of forty aromatic carboxylic acids in benzene at 25°C.—*J. Res. NBS*, 1958, v. 60, N 6, p. 569—592.

7. Граверов И. П., Пономарчук М. П. Изотопный обмен O₂—замещенных бензойных кислот с H₂O¹⁸.—*«Журнал общей химии»*, 1959, т. 29, № 12, с. 3895—3897.

8. Chapman N. B., Shorter J., Utley J. H. P. The separation of polar and steric effects.—*J. Chem. Soc.*, 1962, N 5, p. 1824—1832.

9. Buckley A., Chapman N. B., Shorter J. The cumulative effect of substituents in an aromatic nucleus on reactions of the side-chain.—*J. Chem. Soc.*, 1963, N 1, p. 178—183, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3380—3388.

10. Steigman J., Sussman D. Acid-Base reactions in concentrated aqueous quaternary ammonium salt solutions.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, N 25, p. 6406—6410.

11. Hanrahan E. S., Bruce B. D. Dimerization of p-substituted benzoic acids.—*«Spectrochim. acta»*, 1967, v. 23, N 9, p. 2497—2503.

12. Buckley A., Chapman N. B. The influence of the solvent on the kinetics of the reactions of benzoic acid and meta- or para-substituted benzoic acids with diazodiphenylmethane.—*J. Chem. Soc. B.*, 1968, N 6, p. 631—638.

13. Hajlev S. N., Agarunov M. J. Thermochemical studies of organometallic compounds.—*J. Organomet. chem.*, 1968, v. 11, p. 415—422.

14. Hu A. T., Sinke G. C. Test substances for bomb combustion calorimetry p-chlorobenzoic acid.—*J. Chem. Thermodynamic*, 1972, v. 4, p. 283—299.

15. Rossini F. D. Experimental thermochemistry.—New York, Interscience, 1956, p. 326.

16. Александров Ю. И., Новгородцева В. И., Чепелева Е. В. Исследование коррозионной стойкости Pt, Ta, Ti и нержавеющей стали в расплавах органических кислот.—*«Журнал прикладной химии»*, 1970, т. 43, № 7, с. 1610—1611.

17. Bates R. G., Wichers E. Precise intercomparison of acids by differential potentiometric titration with hydrogen electrodes.—*J. Res. NBS*, 1957, v. 59, N 1, p. 9—17.

18. Williams F. R., Dippy J., Frederick J. The preparation of some fluoroaromatic acids.—*J. Chem. Soc.*, 1934, N 9, p. 1466—1467.

19. Maryott A. A., Hobbs M. E., Gross P. M. Polarization of heavy acetic acid and of the three fluorobenzoic acids in benzene and the anomalous polarization of the dimer.—*J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 415—418.

20. Bockemüller W. News methods of preparation organic chemistry. New York, Interscience, 1948, p. 247—253.

21. Porath J., Claeson G. The phase systems fluorobenzoic-chlorobenzoic acids and fluorobenzoic-hydroxybenzoic acids.—*«Arkiv fur kemi»*, 1950, v. 2, p. 389—396.

22. Pichat L., Carbonnier P. Preparation de phenyl, p-fluorophenyl, thienyl-2β alanines β—C¹⁴.—*«Comm. Eerque at (France) Rept.»*, 1959, N 1148, p. 8—14.

23. Joshi K. C., Giri S. Organic pesticides. Preparation of some N-substituted fluorobenzamides.—*J. Indian Chem. Soc.*, 1960, v. 37, N 7, p. 423—424.

24. Hopff H., Valkanas G. Preparation of mono- and difluorobenzoic acids and their vinyl esters.—*J. Org. Chem.*, 1962, v. 27, p. 2923—2925.

25. Cox J. D., Gundry H. A., Head A. J. Thermodynamic properties of fluorine compounds.—*«Trans. Farad. Soc.»*, 1964, v. 60, p. 653—658.

26. Bertrand G. L., Beaty R. D., Burns H. A. Heats of mixing in solid solutions of benzoic acid and m-fluorobenzoic acid.—*«Chem. Eng. Data»*, 1968, v. 13, p. 436—439.

27. Александров Ю. И., Варганов В. П., Юшкевич В. Ф. Комплекс аппаратуры для очистки и анализа органических веществ. — «Измерительная техника», 1974, № 5, с. 37—39.

28. Beckers M. Methods et appareils en usage au bureau des etalons physicochimiques. — «Bull. Soc. Chim. Belges», 1931, v. 40, p. 518—521.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.212.2.08

Р. Г. Думова

ВНИИМ

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Во ВНИИМ создан комплекс аппаратуры для обеспечения единства измерений теплопроводности твердых веществ в диапазоне 0,1—100 Вт/(м·К). В диапазоне значений 0,1—5 Вт/(м·К) при температурах 90—500 К воспроизведение единицы теплопроводности и передача ее размера осуществляется с помощью государственного первичного эталона [1]. В диапазоне 1,0—20 Вт/(м·К) единство измерений обеспечивается установкой [2, 3]. В настоящей статье дано описание прецизионной установки, предназначенной для аттестации образцовых мер теплопроводности в диапазоне значений 20—100 Вт/(м·К) в интервале температур 350—1100 К. В основу установки положен стационарный абсолютный метод плоского слоя (стержня), согласно которому

$$\lambda = \frac{Ql}{S\Delta t},$$

где Q — мощность центрального нагревателя (Вт); S — площадь сечения испытуемого образца (м^2); Δt — разность температур (К) между точками, расположенными на расстоянии l (м) друг от друга.

Установка состоит из печи с измерительным блоком, измерительного стенда и стенда автоматического регулирования параметров опыта. Принципиальная схема измерительного блока представлена на рисунке. Исследуемый образец 1 представляет собой цилиндр диаметром 23,5 мм и высотой 68 мм.

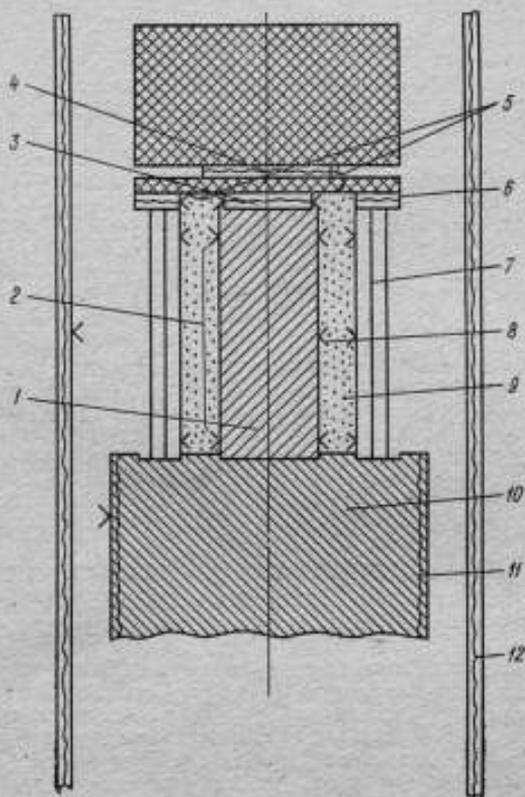
Поток тепла, проходящий через образец, создается центральным нагревателем 3, установленным в паз верхнего торца образца. Центральный нагреватель выполнен из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм в керамической изоляции и уложен в медный корпус толщиной 3 мм. Малая толщина корпуса нагревателя способствует уменьшению потерь с его боковой поверхности. Токковые и потенциальные выводы припаиваются к нагревательному элементу на выходе из корпуса. Они служат для питания его и точного измерения подаваемой мощности Q .

Перепад температур вдоль образца Δt измеряется дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой 2 и абсолютными термопарами 8. Абсолютные термопары служат также для измерения температуры образца. Диаметр термоэлектродов термопар 0,3 мм. Термоэлектроды изолированы двухканальной керамикой. Спаи их заделываются в отверстия, высверленные на поверхности образца высокотемпературной замазкой, которая электрически изолирует их от образца. Глубина и диаметр отверстий 1 мм.

Система охраны для предотвращения тепловых потерь с центрального нагревателя и образца состоит из трех никелевых экранов 7, двух адiabатических нагревателей 4, 6 и засыпки 9, заполняющей пространство между

образом и экранами. Мощность адиабатических нагревателей регулируется двумя схемами автоматки, первичными преобразователями которых являются дифференциальные хромель-алюмелевые термодары 5. Образец и экраны устанавливаются на медном основании холодильника 9 и притираются к нему для обеспечения хорошего теплового контакта.

Наружная обмотка нихромового нагревателя 11 холодильника находится в керамической изоляции. Нагреватель предназначен для вывода системы



Принципиальная схема измерительного блока

на требуемый температурный уровень. Для этой же цели используется фоновый нагреватель печи 12, который бифилярно намотан на стальную трубу. Мощность этих нагревателей регулируется независимыми схемами автоматки, первичными преобразователями которых являются абсолютные хромель-алюмелевые термодары.

Для ускорения установления стационарного режима и предотвращения окисления образцов печь сначала вакуумируется до давления 1,3 Па, а затем заполняется гелием до $1,7 \cdot 10^5$ Па.

Измерительный стенд включает в себя источник питания центрального нагревателя, цель и приборы измерения мощности и сигналов измерительных термодар. Источником питания центрального нагревателя является стабилизатор ВС—26 класса 0,05. Мощность измеряется потенциометром Р 348,

класса 0,002 по четырехпроводной схеме. Измерение сигналов термопар также производится потенциометром Р348.

Системы автоматического регулирования теплового режима печи смонтированы в отдельном стенде. Принцип действия их описан в [4].

На установке проведены измерения группы образцов стали 12Х18Н10Т и железа «Армко».

Погрешность измерения теплопроводности на установке составляет 3% при температуре 400 К и 5% при 1100 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татарашвили Д. А., Сергеев О. А., Чистяков Ю. А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых веществ. — «Измерительная техника», 1975, № 4, с. 18—21.

2. Чечельницкий А. З. О теплопроводности плавленного кварца в интервале температур 350—1100 К. — «Теплофизика высоких температур», вып. 2, 1972, с. 285—289.

3. Сергеев О. А., Чечельницкий А. З. Прецизионная установка для измерения теплопроводности твердых материалов в диапазоне значений 1,0—20 Вт/м. К при температуре от 300 до 1100 К. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 155 (215), М., Изд-во стандартов, 1974, с. 5—14.

4. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адiabатических условий. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 199—227.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.628.2 : 536.631.088.3

В. И. Кулагин

ВНИИМ

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 600 ДО 1337 К

Одной из актуальнейших задач калориметрии высоких температур является воспроизведение и передача единицы удельной теплоемкости. В интервале от 273 до 700 К единица удельной теплоемкости воспроизводится с помощью калориметра типа С—2, входящего в состав государственного первичного эталона [1]. Настоящая работа была проведена с целью создания калориметра, который бы обеспечил единство измерений удельной теплоемкости до температуры 1337 К. Калориметр С—3 реализует классический метод периодического ввода известного количества теллоты в адiabатических условиях.

В центре системы находится контейнер для исследуемого вещества, представляющий собой цилиндрический стакан диаметром 40 мм и высотой 80 мм. Толщина стенок цилиндра равна 0,15 мм, объем полости контейнера — около 100 см³. Для ускорения выравнивания температуры в калориметрической системе внутри контейнера приварены перегордки. На перегордках укреплены гильзы, в которую вмонтирована платина-платинородиевая термопара ПП—1, Центральный нагреватель, выполненный из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм, помещенной в корундовые бусы, встроены в кольцевой каркас. Элементы конструкции (корпус, каркас нагрева тела, перегордки) выполнены из никеля. Это допустимо вследствие того, что фазовый переход у этого материала происходит при более низкой температуре, чем рабочий диапазон калориметра С—3.

Адиабатизация системы осуществляется с помощью трех систем автоматического регулирования (САР) [2], управляющих температурой трех сек-

ций оболочки по сигналам термобатарей. Секции оболочки представляют собой соответственно полый цилиндр и торцевые диски. Нагреватель цилиндрической секции имеет вид вертикальных проволок, равномерно уложенных по цилиндрической поверхности. Нагреватели торцов выполнены в виде спирали и укреплены на каркасе из пенокорунда. Из этого же материала сделаны каркасы для термобатарей (цилиндрическая и две торцевые). Крепление термобатарей на каркасах позволило резко увеличить число спаев. Цилиндрическая секция имеет 125, а торцевая — по 15 спаев. Благодаря высокой чувствительности термобатарей отпадает необходимость в предусилителе входных сигналов при работе с регулятором типа ВРТ—2. Таким образом повышается надежность цепи автоматического регулирования при той же точности поддержания адиабатических условий ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$ К).

Калориметрическая система вместе с адиабатической оболочкой помещена внутри трубчатой нагревательной камеры. В процессе эксперимента с помощью САР осуществляется автоматическое слежение температуры камеры за температурой оболочки, необходимое для уменьшения и стабилизации тепловых потерь последней. Первичным преобразователем разности температур между адиабатической оболочкой и камерой служит хромель-алюмелевая термобатарея.

Для ускорения процесса выравнивания температурного поля в калориметрической системе, устранения эффекта распыления металлов при высоких температурах, а также для защиты всей конструкции от коррозии предусмотрена схема заполнения калориметра инертным газом (аргон).

Как показала пробная серия измерений теплового эквивалента калориметра (собственная, эффективная теплоемкость), среднее квадратическое отклонение S_0 не превышает 0,4%. Неисключенная систематическая погрешность составляет $\theta_0 = 0,6\%$. Таким образом, по предварительным оценкам, суммарная погрешность измерения удельной теплоемкости $\theta_{0\Sigma}$ с помощью калориметра С—3 имеет значение 0,7%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель И. М., Сергеев О. А. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых веществ.— «Измерительная техника», 1975, № 4, с. 21—25.
2. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий.— «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 199—227.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

II. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.631.081:7.536.628—2

О. А. Сергеев

ВНИИМ

О ТОЧНОСТИ АБСОЛЮТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ

В связи с необходимостью более глубокого изучения теплофизических свойств веществ и материалов, используемых в промышленности, а также в связи с повышением точности термодинамических и теплофизических измерений возрос интерес к метрологическим аспектам проблемы исследования теплофизических характеристик. Выполнено много работ, где точное измерение теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости является практически единственной целью исследования [1—9]; в некоторых из них приведены рекомендуемые значения теплофизических характеристик веществ и материалов [1—3, 5], полученные на основе анализа и обработки литературных данных. Вместе с тем до настоящего времени нет единого методического подхода, к оценкам частных и полных (суммарных) погрешностей измерений, что не позволяет надежно сопоставлять точность полученных результатов.

Настоящая работа была проведена с целью предложить методику анализа точности измерений теплофизических характеристик и рассмотреть ее на примере абсолютных измерений удельной теплоемкости веществ с путем периодического ввода известного количества теплоты Q в контейнер, находящийся в адиабатических условиях. Как известно, такие измерения являются одними из наиболее точных и сложных в экспериментальной термодинамике и теплофизике. Но прежде чем перейти к анализу точности, следует остановиться на некоторых общих соображениях.

При измерении теплофизических величин имеют место погрешности трех типов: систематические, которые можно вычислить и исключить путем введения соответствующих поправок; случайные, значения которых можно оценить из экспериментальных наблюдений методами теории вероятности; неопределенные [10, 11], которые, строго говоря, нельзя отнести ни к систематическим, ни к случайным; они включают в себя неисключенные остатки систематических погрешностей, а также систематические и случайные инструментальные погрешности.

Если не учитывать различия свойства исследуемых образцов веществ, систематические погрешности теплофизических измерений имеют, главным образом, методическое происхождение. Они устраняются путем анализа температурных полей и введения соответствующих поправок [6], однако при этом возникают ошибки двух видов. Во-первых, это ошибки, связанные с тем, что все величины, входящие в идеализированную рабочую формулу (формулу измерений) и в выражения для поправок, определяются экспериментально, т. е. неточно (ошибки определения поправок при этом обычно называют неисключенными остатками систематических погрешностей). Их, вообще говоря, нельзя отнести ни к случайным, ни к систематическим погрешностям. Эти неопределенные погрешности θ измерения величины x обычно рассмат-

ривают для конкретного измерительного процесса как систематические, распределенные внутри некоторого известного интервала Δx по случайному, вероятностному закону. Такой подход, не имеющий сколько-либо строгих обоснований, является в настоящее время единственным, приводящим к наглядным результатам. Имеются лишь некоторые, довольно слабые обоснования такого подхода, состоящие в том, что для некоторых конкретных измерений и измерительных устройств, в которых используются один и те же приборы, методические приемы, монтаж и пр., эти погрешности могут носить систематический характер, хотя их значения и знак не могут быть определены. Известно только, что значения таких погрешностей лежат где-то в интервале от x до $x + \Delta x$, причем вероятность их нахождения в той или иной точке интервала Δx неизвестна, так как неизвестен характер распределения этих погрешностей внутри интервала. Последнее заставляет услаиваться не только о том, что набор систематических погрешностей внутри интервала представляет собой статистический ансамбль, но и о законе распределения этой гипотетической систематической погрешности. В настоящей статье при анализе точности теплофизических измерений мы вынуждены исходить из приведенных выше соображений. В соответствии с ГОСТ 8.057—73 будем θ называть неисключенными систематическими погрешностями исследуемого конкретного измерительного устройства. Будем считать, что погрешность θ внутри интервала распределена по нормальному закону так, что максимум функции распределения находится в центре, а вероятность погрешности $0,5 \Delta x$ равна 0,95, т. е. $0,5 \Delta x$ представляет собой практически удвоенное значение средней квадратической погрешности θ . В [12] рекомендуется считать распределение систематической погрешности θ внутри интервала Δx равновероятным. Замена нормального распределения равновероятным изменяет получаемые оценки на 10% [6]. В теплофизических измерениях это изменение, не имеющее строгого обоснования, усложняет расчеты, не оказывая заметного влияния на их результаты. Действительно, все изложенные выше грубые предположения, которые лежат в основе расчетов, не позволяют надеяться, что оценки погрешности могут быть получены с погрешностью, меньшей 30—40%, на фоне которых десятипроцентное изменение вряд ли имеет какой-либо смысл.

Во-вторых, это систематические ошибки, которые возникают или из-за приближенности аналитических решений при анализе температурных полей калориметрической системы, или из-за учета каких-либо факторов, влияющих на точность измерений. Они носят методический характер и проявляются как систематическое расхождение данных о свойствах исследуемого вещества, получаемых различными исследователями. В отличие от рассмотренных погрешностей их следует называть неисключенными систематическими погрешностями измерений, выполненных на различных установках.

Рассмотрим способы оценок случайных S_0 и неисключенных систематических θ_0 погрешностей измерений, выполненных на одной установке, и неисключенных систематических погрешностей измерений Δ , выполненных на различных установках. Здесь и в дальнейшем индекс 0 означает, что рассматривается относительное значение соответствующей величины.

Неисключенные систематические погрешности измерений, выполненных на одной установке

При измерении удельной теплоемкости вещества путем периодического ввода тепла идеализированная рабочая формула, не учитывающая возможных влияний различных источников систематических погрешностей, имеет вид

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{Q_{II}}{\Delta T_{II}} - \frac{Q_I}{\Delta T_I} \right) = \frac{1}{m} (W_{II} - W_I), \quad (1)$$

где ΔT — подъем температуры калориметрической системы; m — масса вещества в контейнере; индексы I и II соответствуют опытам с пустым контей-

нером (градуировка) и с контейнером, заполненным исследуемым веществом; W — эффективная теплоемкость калориметрической системы, которая в случае пустого контейнера (W) называется [5] тепловым эквивалентом калориметра.

В отличие от (1), точная рабочая формула должна учитывать влияние многочисленных источников возможных систематических погрешностей при прямых измерениях величин, входящих в расчетную формулу. Этот учет может быть осуществлен путем введения поправок γ_i , ψ_k и φ_j , так что точная рабочая формула имеет вид

$$c = \frac{1 + \sum_{i=1}^N \gamma_i}{m} \left[\frac{Q_{II}^* \left(1 + \sum_{k=1}^n \psi_{IIk} \right)}{\Delta T_{II}^* \left(1 + \sum_{j=1}^M \varphi_{IIj} \right)} - \frac{Q_I^* \left(1 + \sum_{k=1}^n \varphi_{Ik} \right)}{\Delta T_{II}^* \left(1 + \sum_{j=1}^M \varphi_{Ij} \right)} \right] \quad (2)$$

Значок * указывает, что при расчете используются измеренные, а не истинные (действительные) значения соответствующих величин. Обозначим

$$b_I = \frac{1 + \sum_{k=1}^n \psi_{Ik}}{1 + \sum_{j=1}^M \varphi_{Ij}}; \quad b_{II} = \frac{1 + \sum_{k=1}^n \psi_{IIk}}{1 + \sum_{j=1}^M \varphi_{IIj}} \quad (3)$$

Тогда после дифференцирования (2) и несложных преобразований получаем

$$\frac{\theta(c)}{c} = \sqrt{f_1 + f_2 + \frac{1}{(W_{II} - W_I)^2} f_3 + f_4 + f_5 + f_6 + f_7 + f_8} \quad (4)$$

где

$$f_1 = \left[\frac{\theta(m)}{m} \right]^2; \quad f_2 = \left[\frac{\theta \left(\sum_{i=1}^N \gamma_i \right)}{1 + \sum_{i=1}^N \gamma_i} \right]^2; \quad f_3 = \left[\frac{b_I}{\Delta T_I^*} \theta(Q_I^*) \right]^2;$$

$$f_4 = \left[\frac{b_{II}}{\Delta T_{II}^*} \theta(Q_{II}^*) \right]^2; \quad f_5 = \left[\frac{Q_I^*}{\Delta T_I^*} b_I \theta(\Delta T_I^*) \right]^2;$$

$$f_6 = \left[\frac{Q_{II}^*}{\Delta T_{II}^*} b_{II} \theta(\Delta T_{II}^*) \right]^2; \quad f_7 = \left[\frac{Q_I^*}{\Delta T_I^*} \theta(b_I) \right]^2; \quad f_8 = \left[\frac{Q_{II}^*}{\Delta T_{II}^*} \theta(b_{II}) \right]^2;$$

При точных измерениях теплоемкости экспериментатор стремится, чтобы все поправки были близки к нулю. Если это не удается и некоторые из поправок приходится учитывать при расчетах c по результатам эксперимента, то во всех случаях стремятся обеспечить условия

$$\sum_i \gamma_i \ll 1; \quad \sum_k \psi_k \ll 1; \quad \sum_j \varphi_j \ll 1.$$

Это означает, что при расчете погрешности измерения c по формуле (4) можно принять

$$b_I \approx 1; \quad b_{II} \approx 1; \quad \left(1 + \sum_{i=1}^N \gamma_i\right) \approx 1; \\ Q^* \approx Q; \quad \Delta T^* \approx \Delta T. \quad (5)$$

С учетом этого уравнение (4) приводится к следующему общему выражению для расчетной оценки относительной средней квадратической погрешности измерения теплоемкости:

$$\theta_0(c) \approx \sqrt{\theta_0^2(m) + \theta^2(\gamma_1) + \dots + \theta^2(\gamma_N) + \frac{W_I^2}{(W_{II} - W_I)^2} A + \frac{W_{II}^2}{(W_{II} - W_I)^2} B}, \quad (6)$$

$$\text{где } A = [\theta_0^2(Q_I) + \theta_0^2(\Delta T) + \theta^2(\psi_{I1}) + \dots + \theta^2(\psi_{IN}) + \\ + \theta^2(\varphi_{I1}) + \dots + \theta^2(\varphi_{IM})]; \quad B = [\theta_0^2(Q_{II}) + \theta_0^2(\Delta T_{II}) + \\ + \theta^2(\psi_{II1}) + \dots + \theta^2(\psi_{IIn}) + \theta(\varphi_{II1}) + \dots + \theta(\varphi_{IIM})].$$

Для частного случая, когда можно принять

$$\theta_0(Q_I) = \theta_0(Q_{II}) = \theta_0(Q); \quad \theta_0(\Delta T_I) = \theta_0(\Delta T_{II}) = \theta_0(\Delta T); \\ \theta(\psi_I) = \theta(\psi_{II}) = \theta(\psi); \quad \theta(\varphi_I) = \theta(\varphi_{II}) = \theta(\varphi).$$

вместо (6) имеем более простую формулу

$$\theta_0(c) \approx \sqrt{\theta_0^2(m) + \theta^2(\gamma_1) + \dots + \theta^2(\gamma_N) + N^2 F},$$

где

$$F = [\theta_0^2(Q) + \theta_0^2(\Delta T) + \theta^2(\psi_1) + \dots + \theta^2(\psi_n) + \\ + \theta^2(\varphi_1) + \dots + \theta^2(\varphi_m)]; \quad (7)$$

$$N^2 = \frac{W_I^2 + W_{II}^2}{(W_{II} - W_I)^2}. \quad (8)$$

Из анализа полученного выражения следует два важных для практики точных измерений выводы. Во-первых, поправки γ_i , ψ_i и φ_i , которые практически не сказываются на результатах вычисления среднего значения удельной теплоемкости из экспериментальных данных, существенно влияют на результат расчета оценки $\theta_0(c)$. Это объясняется тем, что поправки могут быть вычислены при измерениях с ограниченной точностью, которая и учитывается в формуле (7) неисключенными остатками $\theta(\gamma_i)$, $\theta(\psi_i)$ и $\theta(\varphi_i)$ соответствующих систематических погрешностей. Во-вторых, точность измерений теплоемкости существенно зависит от коэффициента A^2 . Такой подход был применен к анализу точности измерений, выполненных в 1969—1971 гг. на калориметрах ВНИИМ типа С-1 [7] и С-2 [8, 9]. Конкретизируя уравнение (7), получим следующее выражение для относительной погрешности измерений c :

$$\theta_0(c) = \sqrt{\theta_0^2(m) + \theta^2(\gamma_m) + \theta^2(\gamma_1) + \theta^2(\gamma_2) + N^2 P}. \quad (9)$$

$$\text{где } P = [\theta_0^2(Q) + \theta_0^2(\Delta T) + \theta^2(\varphi_m + \varphi_k) + \theta^2(\psi_a) + \theta^2(\psi_b) + \\ + \theta^2(\psi_T) + \theta^2(\varphi_{III})].$$

Расчетные оценки частных погрешностей, входящие в (9), приведены в табл. 1. Значения коэффициента N^2 , рассчитанные для калориметров ВНИИМ, даны в табл. 2.

Таблица 1

| Источник погрешности | Обозначение погрешности | Значение погрешности, $\times 10^4$, для калориметра | |
|---|----------------------------------|---|------|
| | | C-1 | C-2 |
| Измерение массы вещества | $\theta_0 (m)$ | 0,2 | 0,05 |
| Влияние теплоемкости теплообменного газа | $\theta (\gamma_m)$ | 0,3 | 0,02 |
| Влияние перемонтажа контейнера * расположения источников нагрева | $\theta (\gamma_1)$ | 3 | 1,0 |
| | $\theta (\gamma_2)$ | 5 | 0,5 |
| Измерение количества теплоты * подъема температуры * поправки на температурный ход | $\theta_0 (Q)$ | 0,9 | 0,4 |
| | $\theta_0 (\Delta T)$ | 1,0 (80K) | 1,0 |
| | $\theta (\varphi_m + \varphi_k)$ | 2,5 (270K) | |
| | | 5,0 | 0,3 |
| Влияние тепловыделения на внешних участках токовых проводов нагревателя | $\theta (\varphi_0)$ | 0,01 | 0,01 |
| Влияние изменений разности температур между контейнером и оболочкой в главном периоде | $\theta (\varphi_0)$ | 0,05 | 0,05 |
| Влияние температурной зависимости теплоемкости | $\theta (\varphi_T)$ | 0,15 | 0,01 |
| Влияние инерционности термометра | $\theta (\varphi_{ин})$ | 0,15 | 0,01 |

Как видно из табл. 2, коэффициент N^2 , на который влияет соотношение теплоемкостей пустого и полного калориметра, а также характер температурной зависимости этих величин, существенно зависит от температуры и может резко увеличивать влияние частных неслучайных систематических погрешностей на общий результат оценки погрешностей измерений на исследуемой установке. Особенно большое влияние оказывает этот масштабный коэффициент на погрешность измерения теплоемкости корунда при низких температурах. Это, по-видимому, является одной из основных причин, обуславливающих сравнительно низкую точность измерения удельной теплоемкости корунда различными авторами в области низких температур.

Значения (в %) относительной средней квадратической погрешности $\theta_0 (c)$ измерения удельной теплоемкости исследованных на калориметрах

Таблица 2

| Исследуемое вещество | Значение коэффициента для калориметров | | | |
|----------------------|--|-------|-------|-------|
| | C-1 | | C-2 | |
| | 60 К | 273 К | 273 К | 773 К |
| Корунд | 18,6 | 2,2 | 7,5 | 4,4 |
| Бензойная кислота | 5,5 | 3,4 | | |
| Кварцевое стекло | 6,3 | 3,1 | 2,9 | 2,2 |

C-1 и C-2 вещества, рассчитанные из данных табл. 1 и 2 по формуле (9), приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Исследуемое вещество | Температура, К | Значение Q_0 (с) для калориметров | | | | | |
|----------------------|----------------|-------------------------------------|-----------|------------------------|----------------|-----------|------------------------|
| | | C-1 | | | C-2 | | |
| | | θ_0 (с) | S_0 (с) | $\theta_{0\Sigma}$ (с) | θ_0 (с) | S_0 (с) | $\theta_{0\Sigma}$ (с) |
| Корунд | 80 | 0,23 | 0,20 | 0,32 | — | — | — |
| | 273 | 0,10 | 0,15 | 0,18 | 0,02 | 0,10 | 0,10 |
| | 770 | — | — | — | 0,02 | 0,10 | 0,10 |
| Бензойная кислота | 80 | 0,13 | 0,10 | 0,16 | — | — | — |
| | 273 | 0,12 | 0,10 | 0,16 | — | — | — |
| Кварцевое стекло | 80 | 0,14 | 0,15 | 0,20 | — | — | — |
| | 273 | 0,12 | 0,15 | 0,19 | 0,03 | 0,10 | 0,10 |
| | 770 | — | — | — | 0,03 | 0,10 | 0,10 |

Случайные погрешности измерений

Случайная погрешность измерения s определяется из разброса экспериментальных значений около сглаженной кривой температурной зависимости $s(T)$. При измерении удельной теплоемкости s экспериментально может быть определен разброс значений измеренной массы, а также разброс экспериментальных точек около сглаженных кривых $W_I(T)$ и $W_{II}(T)$, т. е. из эксперимента могут быть вычислены $S_0(m)$, $S_0(W_I)$ и $S_0(W_{II})$. Вопрос о том, как вычислить $S_0(W_I)$ и $S_0(W_{II})$ на основе экспериментальных данных, является сам по себе достаточно сложным. Он разбирается, в частности, в работах [5, 6, 13—20]. В самом грубом приближении можно считать, что средняя квадратическая погрешность $S_0(x)$ среднего арифметического x значения величины x не зависит от температуры и может быть вычислена по формуле

$$S_0(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-k)}} \quad (10)$$

где n — число экспериментальных точек; $(k+1)$ — степень полинома, сглаживающего экспериментальные данные. Из (1) следует, что прямая экспериментальная оценка среднего квадратического отклонения $S_0(\bar{c})$ от сглаженной кривой $s(T)$ невозможна. Такая оценка должна быть выполнена на основе экспериментальных данных расчетным путем по формуле

$$S_0(\bar{c}) = \sqrt{S_0^2(\bar{m}) + \frac{W_I^2}{(W_{II} - W_I)^2} S_0^2(\bar{W}_I) + \frac{W_{II}^2}{(W_{II} - W_I)^2} S_0^2(\bar{W}_{II})} \quad (11)$$

В частном случае, если $S_0(\bar{W}_I) = S_0(\bar{W}_{II}) = S_0(\bar{W})$, вместо (11) получаем

$$S_0(\bar{c}) = \sqrt{S_0^2(m) + N^2 S_0^2(\bar{W})} \quad (12)$$

где N^2 — масштабный коэффициент ошибок, определяемый из соотношения (8). Как следует из (11) и данных табл. 1, даже когда $S_0(\bar{W})$ не зависит от температуры, экспериментальное значение случайной погрешности $S_0(\bar{c})$,

благодаря влиянию N^2 оказывается зависимым от температуры. Результаты оценки $S_0(\bar{c})$, полученные путем статистической обработки экспериментальных данных и последующего расчета по формуле (12), даны в табл. 3.

Суммирование погрешностей

Вопрос о суммировании $\theta_0(c)$ и $S_0(\bar{c})$ сложен. Имеется три основных варианта, но ни один из них не является строгим. В [19] рекомендуется при определении средней квадратической суммарной погрешности $\theta_{0\Sigma}(c)$ складывать значения $\theta_0(c)$ и $S_0(\bar{c})$. Ясно, что при этом значение $\theta_{0\Sigma}(c)$ оказывается слишком завышенным.

Разброс экспериментальных точек около сглаженной кривой отражает уровень случайных погрешностей конкретных приборов, примененных при измерении. На этом основании в [6] рекомендуется определять $\theta_0(c)$ и $S_0(\bar{c})$, а в качестве суммарной погрешности выбирать наибольшее из полученных значений. Такой подход приводит к завышению точности, так как расчетная оценка не может учесть все экспериментальные источники погрешностей, а экспериментальная оценка не дает возможности варьировать инструментальные погрешности.

По-видимому, наиболее приемлемым является вариант, предлагаемый в [12, 20],

$$\theta_{0\Sigma} = \sqrt{\theta_0^2(c) + S_0^2(\bar{c})}. \quad (13)$$

Между $\theta_0(c)$ и $S_0(\bar{c})$ всегда имеется некоторая корреляция, приводящая к уменьшению вычисляемого по (13) подкоренного выражения. Это создает дополнительные гарантии, что получаемый результат не выйдет за доверительные границы. В табл. 3 приведены результаты расчета суммарной погрешности калориметров ВНИИМ по формуле (13).

Неисключенные систематические погрешности измерений, выполненных на различных установках

Ни один результат измерений, особенно таких сложных, как теплофизические, не может быть гарантирован от неучтенных систематических погрешностей Δ . Оценка таких погрешностей может быть осуществлена несколькими путями в зависимости от числа опубликованных результатов прецизионных измерений теплоемкости исследуемого вещества. Если таких результатов много, то целесообразно обобщить их на основе анализа данных, приведенных в соответствующих статьях. Отклонения полученных экспериментальных данных от результатов обобщений может служить оценкой неисключенной систематической погрешности. Некоторые обобщения такого рода выполнены, в частности, в отечественных работах [1—3, 5, 6]. Если, кроме полученных данных, в литературе имеется еще лишь один результат, то объективность требует, по-видимому, принять за неисключенную систематическую погрешность Δ половину разности между этими результатами. Наконец, если полученные данные являются единственно точными, то остается только апеллировать к тщательности выполненной работы.

Приведенное выше рассмотрение погрешностей измерений теплофизических величин позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, отсутствие в настоящее время стандартных методик, основанных на договоренности о выборе доверительной вероятности, о правилах сложения $\theta(c)$ и $S(\bar{c})$, о способах определения коридора ошибок и т. п., требует, чтобы при публикации результатов приводились температурные зависимости величин $\theta(c)$, $S(\bar{c})$ и Δ . Использование для характеристики точности измерений лишь значений $S(W_I)$ и $S(W_{II})$ при отсутствии широких вариаций экспериментальных условий, как это принято в большинстве публикаций об измерении теплоемкости веществ, чрезвычайно завышает точность измерений. В подобных

случаях анализ точности часто заменяется анализом чувствительности прибора. Во-вторых, из (6) и других аналогичных уравнений следует, что чем тщательнее выполняется анализ точности абсолютных измерений, т. е. чем больше число источников систематических погрешностей подвергается анализу, тем больше значения оценок $\theta(c)$ и $\theta_x(c)$. Очевидно, что при этом общая точность увеличивается за счет того, что уменьшается вероятность присутствия в измерениях неисключенных систематических погрешностей второго типа. В-третьих, применительно к абсолютным измерениям теплопроводности и температуропроводности, где рабочие формулы значительно проще, чем (1) и (2), анализ точности остается аналогичным, а сами расчеты значительно упрощаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеховской В. Я. Термодинамические свойства корунда—образцового вещества в калориметрии. — «Теплофизика высоких температур», 1964, № 2, с. 296—302.
2. Чеховской В. Я., Пучкова Г. А. Уравнение энтальпии и теплоемкости корунда для 300—2300 К. — Сб.: «Пятая Всесоюзная конференция по калориметрии». Изд-во МГУ, 1971, с. 334—338.
3. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзыманов А. А., Юрчак Р. П. Теплопроводность газов и жидкостей. М., Изд-во стандартов, 1970, 154 с. с ил.
4. Laubitz M. J., Mc Elroy D. L. Precise Measurement of Thermal Conductivity at High Temperatures (100—1200 K). — «Metrologia», 1971, w 1, p. 1—15.
5. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. М., Изд-во стандартов, 1973, 208 с. с ил.
6. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., Изд-во стандартов, 1972, 156 с.
7. Кигурадзе О. Д. Разработка и исследование образцовых средств измерения теплоемкости теплоизоляционных твердых материалов в интервале температур 80—273 К. Автореф. диссерт. Л., ВНИИМ, 1971, 20 с.
8. Сергеев О. А., Френкель И. М., Кулагин В. И. Прецизионные установки ВНИИМ для измерений теплоемкости твердых тел. — «Измерительная техника», 1974, № 5, с. 39—40.
9. Френкель И. М. Разработка и исследование образцовых средств измерения теплоемкости теплоизоляционных твердых материалов в интервале температур от 200 до 850 К. Автореф. диссерт. Л., ВНИИМ, 1972, 19 с.
10. Тутубалин В. Н. Теория вероятности в естествознании. М., «Знание», 1973, 46 с.
11. Тутубалин В. Н. Статистическая обработка рядов наблюдений. М., «Знание», 1973, 52 с.
12. Кудряшева Ж. Ф., Рабинович С. Г., Резник К. А. Рекомендация по методам обработки результатов наблюдений при прямых измерениях. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 134 (194), М.—Л., Изд-во стандартов, 1972, с. 5—117.
13. Корнилов А. Н. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. I. Ошибки интерполяции и экстраполяции линейной функции. — «Журнал физической химии», 1967, № 12, с. 3096—3111.
14. Корнилов А. Н., Соколов В. А. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. II. Ошибки интерполяции и экстраполяции нелинейной функции. — «Журнал физической химии», 1967, № 12, с. 3102—3107.
15. Корнилов А. Н., Видавский Л. М. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. III. Аппроксимация зависимости $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. — «Журнал физической химии», 1969, № 9, с. 2224—2230.
16. Корнилов А. П., Степина Л. Б. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. IV. Совместная обработка несколь-

ких линейных уравнений. — «Журнал физической химии», 1970, № 8, с. 1932—1939.

17. Корнилов А. Н., Соколов В. А., Агуреева М. М. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. V. Статистический анализ уравнения М. А. Решетникова для зависимости теплоемкости от температуры. — «Журнал физической химии», 1971, № 2, с. 296—300.

18. Корнилов А. Н., Степина Л. Б., Соколов В. А. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. VI. О компактной форме представления результатов эксперимента. — «Журнал физической химии», 1972, № 3, с. 593—601.

19. Зайдиль А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений, М., «Наука», 1967, 112 с.

20. Кассандрова О. Н., Лебедь В. В. Обработка результатов наблюдений, М., «Наука», 1970, 104 с.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.631.081.7.089.68

И. М. Френкель

ВНИИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦЫ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел, возглавляющий общесоюзную поверочную схему (ГОСТ 8.141—75), предназначен для воспроизведения единицы и передачи ее размера рабочим эталонам и образцовым средствам измерения в интервале температур 273—700 К. Согласно этой схеме, первичный эталон должен обеспечивать воспроизведение единицы удельной теплоемкости в диапазоне $C_p = 50—2000$ Дж/(кг·К) при оценках среднего квадратического отклонения результатов измерения теплового эквивалента, равных соответственно $S_0 \leq 3 \cdot 10^{-4}$ для случайных погрешностей и $\theta_0 \leq 5 \cdot 10^{-4}$ для неисключенной систематической погрешности.

Первичный эталон должен также обеспечивать аттестацию рабочих эталонов (набора мер удельной теплоемкости) в диапазоне $C_p = 669—1151$ Дж/(кг·К) с погрешностью $S_0 \leq 1 \cdot 10^{-3}$.

Работы по созданию первичного эталона были начаты в лаборатории теплофизических измерений ВНИИМ в 1965 г. и завершены его утверждением в качестве государственного в 1974 г.

При выборе метода измерений и принципиальной схемы конструкции первичного эталона сравнивались на основании литературных данных установки высшей точности, причем особое внимание уделялось возможностям повышения точности, наличию обоснованных методов исследования погрешностей, производительности измерений и надежности работы калориметра и измерительных устройств. Высокая производительность эталона позволяет уменьшить случайные погрешности благодаря увеличению числа измерений, а также проводить всесторонние экспериментальные исследования систематических погрешностей. Практика прецизионной калориметрии показывает, что на точность установки большое влияние оказывает также надежность, так как исследование температурной зависимости теплоемкости веществ проводится путем обработки результатов косвенных совместных измерений (минимум двух серий, каждая из которых состоит из десятков продолжительных и трудоемких экспериментов). Ремонт элементов схем и конструкций горячей зоны калориметра, вызванный отказом их в период опытов, часто приводит к нарушению градуировки (искажению температурной зависимости теплового эквивалента пустой калориметрической системы), в результате чего требуется повторное исследование систематических погрешностей. Та-

ким образом, надежность установки должна обеспечивать достаточно высокую вероятность безотказной работы в течение заранее известного времени. Кроме того, конструкция установки должна предусматривать возможность проведения ремонта без нарушения теплового эквивалента. Существенная зависимость точности измерений от надежности и ремонтпригодности установки является специфической особенностью калориметрических исследований теплоемкости. С этой точки зрения были проанализированы: метод смещения, позволяющий определять теплоемкости путем дифференцирования температурной зависимости энтальпии исследуемого вещества [1—4]; метод непрерывного нагрева исследуемого вещества в адиабатических условиях [1, 5] и метод периодического ввода тепла в адиабатических условиях.

Результаты анализа нескольких десятков оригинальных установок показали, что применение каждого из этих методов целесообразно лишь в конкретном температурном диапазоне [6]. Так, метод смещения для диапазона температур 273—700 К конструктивно и методически значительно сложнее остальных двух методов, а также менее точен и менее производительен по сравнению с ними при измерении истинной теплоемкости веществ. Метод непрерывного нагрева, хотя и обладает очень высокой производительностью, но не имеет достаточно точной методики измерения среднеобъемной температуры исследуемого вещества. Все это определило выбор метода периодического ввода тепла в адиабатических условиях для создания эталона единицы удельной теплоемкости. До настоящего времени все наиболее точные абсолютные измерения теплоемкости веществ в области средних и низких температур проводились именно этим методом [7, 8].

Принципиальные схемы адиабатических калориметров с периодическим вводом тепла отличаются в первую очередь наличием следящей нагревательной камеры и конструкцией адиабатической оболочки. Теоретический анализ [9] показал, что применение следящей нагревательной камеры, окружающей адиабатическую оболочку, позволяет снизить влияние внешних температурных полей и температурные градиенты на адиабатической оболочке, а также повысить качество регулирования за счет использования маломощных нагревателей адиабатической оболочки, обладающих лучшей динамикой. Кроме того, благодаря применению следящей нагревательной камеры снижается влияние ряда источников погрешностей адиабатизации, возникающих при автоматическом регулировании температуры оболочки.

При выборе оптимальной конструкции адиабатической оболочки, в значительной степени определяющей схемные, конструктивные и метрологические параметры первичного эталона, анализировались следующие наиболее эффективные оболочки: а) с распределенными по поверхностям теплообмена термодатчиками одноканальной системы автоматического регулирования (САР) адиабатизации и с корректирующей укладкой нагревателя (однородность температурного поля на поверхности оболочки достигается соответствующим изменением плотности укладки нагревателя); б) с автономным управлением температурой отдельных секций; в) с температурным полем, упорядоченным по принципу автономности. Первый тип конструкции оболочки обеспечивает высококачественную адиабатизацию путем равномерного распределения достаточного количества элементов дифференциального термодатчика САР адиабатизации на поверхностях теплообмена. При этом остаточный теплообмен будет тем меньше, чем лучше измеряемая разность среднеарифметических (по поверхностям) температур воспроизводит разность среднеинтегральных температур поверхностей теплообмена. Требования к укладке нагревателя могут быть снижены при развитой схеме термодатчика, распределенного по поверхностям, и, наоборот, корректирующая укладка нагревателя позволяет упростить конструкцию термодатчика. Однако, несмотря на достоинства этого типа оболочек, применение их ограничено областью низких комнатных температур [10], так как используемые в них материалы (электро- и теплоизоляторы в первую очередь) по своим технологическим качествам не пригодны для повышенных температур.

Второй тип оболочек (с автономным управлением секциями) применяется в калориметрии для широкого диапазона температур (100—1100 К) и обычно

реализуется в трехсекционном варианте (полый цилиндр с двумя торцовыми крышками). Преимуществом этих конструкций является возможность снижения требований к усреднению температурных полей на каждой секции. К существенным недостаткам следует отнести: необходимость применения нескольких прецизионных САР, склонных к взаимовлиянию; необходимость размещения термоприемников и нагревателей с их выводами на съемной крышке; снижение надежности от размещения в горячей зоне большого количества элементов и т. д. Применение третьего типа оболочек (построенных по принципу автомодельности) позволяет распределить тепловые потоки до деталей узлов горячей зоны калориметра таким образом, чтобы температурное поле поверхности калориметрической системы всегда повторяло температурное поле поверхности калориметрической системы. При определенных условиях здесь можно обеспечить равенство температур противоположных участков поверхностей теплообмена, т. е. устранить теплообмен на поверхности валориметрической системы. Впервые этот тип адиабатической оболочки применен в работе [8], где описан один из наиболее точных калориметров для измерения теплоемкости твердых тел — плохих проводников тепла в диапазоне 300—700 К. Важно, что такая адиабатическая оболочка получается весьма простой по конструкции и легко разборной, поскольку большая часть ее не имеет нагревателей и термоприемников. В этом случае достаточно одной САР адиабатизации для поддержания равенства температур на отдельных участках поверхностей теплообмена (точнее, на их границах).

Применение адиабатической оболочки, построенной по принципу автомодельности, эффективно для диапазона температур от комнатных до 700 К, где можно использовать серебрянные изделия, спаянные токами высокой частоты, и слюдяную электроизоляцию, и где не могут быть применены оболочки классической конструкции [10], требующие более технологичной электроизоляции термоприемников и нагревателей.

Перечисленные преимущества этой оболочки определяли выбор ее для создания первичного эталона единицы удельной теплоемкости.

Комплекс аппаратуры первичного эталона состоит из следующих устройств: калориметра С-2; стенда измерения параметров калориметрического опыта; стенда регулирования тепловых режимов; газовой схемы для создания защитной теплообменной среды; систем термостатирования и охлаждения для проведения экспериментов в нижней части заданного температурного диапазона (273 ÷ 350 К).

Устройство и конструктивные особенности эталонного калориметра

Калориметр типа С-2 (рис. 1) состоит из четырех основных узлов: калориметрической системы, адиабатической оболочки, следящей нагревательной камеры и внешнего терметизированного теплоизолированного корпуса (на рисунке не показан). Геометрически эти узлы представляют собой тела вращения; симметричные относительно вертикальной оси и средней горизонтальной плоскости.

Калориметрическая система выполнена из серебра Сr 999 и включает в себя: контейнер (корпус 2, крышки 1 и 8, несущее кольцо 3) и пакеты тепловыравнивающих экранов, припаянных к фланцам 6 и 7.

Несущее кольцо 3 припаянное к корпусу контейнера 2, при сборке калориметрической системы зажимается между фланцами 6 и 7 пакетов тепловыравнивающих экранов с помощью 12 винтов М3. С помощью трех ленточных растяжек из вихрома (толщина 0,1 мм, ширина 2 мм, длина 18 мм) калориметрическая система за нижний фланец пакетов экранов подвешена к нагревательному кольцу 16 адиабатической оболочки. В местах крепления растяжек предусмотрена тепловая развязка (слюдяные прокладки).

Контейнер калориметрической системы вмещает ~ 0,8 кг гранулированного корунда (размер гранул — 2 ÷ 3 мм). Крышки контейнера выполнены с конической отбуртовкой и при юстировке притирались к коническим кромкам корпуса 2 для лучшего теплового контакта. При сборке контейнера каждая его крышка поджимается тремя константановыми винтами М 1,6 к кор-

пусу 2 (на лапках каркаса радиатора 11 имеются резьбовые отверстия). Внутри корпуса расположен спиральный ленточный радиатор 11 со встроенным двухсекционным бифилярным нагревателем (20+20 Ом, нихром), предназначенный для равномерного распространения тепла по массе вещества и сокращения главного периода калориметрического опыта путем повышения интенсивности теплообмена вещества с деталями конструкции калориметрической системы.

Радиатор 11 припаян к своему каркасу в 30 точках, а каркас шестью витками М 1,6 (константан) своими лапками подтянут к внутренним выступам корпуса 2 контейнера. Поверхности лапок каркаса радиатора 11 и внут-

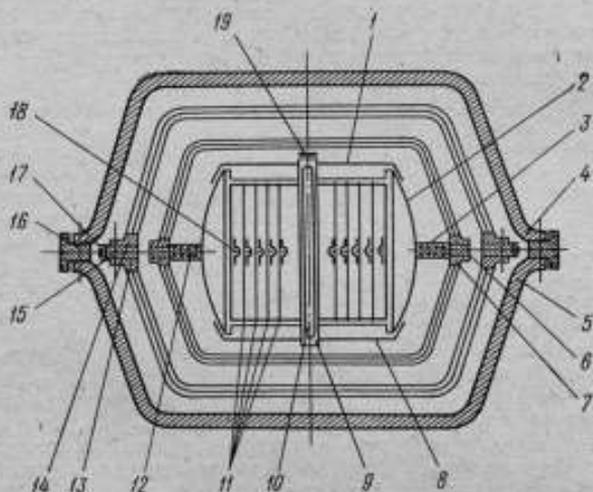


Рис. 1. Калориметр С—2 (осевое сечение)

- 1 — верхняя крышка контейнера; 2 — корпус контейнера; 3 — нагревательное кольцо калориметрической системы; 4, 5 — теплоуравняющие блоки следящей нагревательной камеры; 6, 7 — фланцы пакетов экранов калориметрической системы; 8 — нижняя крышка калориметрической системы; 9 — трубка-гнездо для термометра сопротивления; 10 — платиновый термометр сопротивления; 11 — спиральный ленточный радиатор с встроенным нагревателем контейнера; 12 — четырехсекционный нагреватель кольца 3 калориметрической системы; 13, 14 — фланцы пакетов экранов адиабатической оболочки; 15 — нагревательное кольцо адиабатической оболочки; 16 — нагревательное кольцо следящей камеры; 17 — нагреватель адиабатической оболочки; 18 — внутренний двухсекционный нагреватель контейнера; 19 — тепломер

ренних выступов корпуса 2 контейнера перед сборкой полировались и притирались для лучшего теплового контакта.

В центральной части контейнера к каркасу радиатора 11 припаян сквозной карман (трубка 9), в который устанавливается платиновый термометр сопротивления 10 после закрытия крышек 1 и 8 (в них имеются соответствующие отверстия). Продольные прорези на кармане позволяют пластически деформировать его перед установкой термометра с целью улучшения их теплового контакта, что существенно снижает инерцию при измерении температуры калориметрической системы.

Система центрального нагревателя, помимо двух секций внутри контейнера, имеет четыре периферийные (нихром 10+10+10+10 Ом), встроен-

ные в несущее кольцо 3 контейнера. Все секции системы центрального нагревателя электрически изолированы друг от друга и от деталей калориметрической системы сплеткой из кварцевой нити толщиной 0,15 мм. Во избежание механического повреждения кварцевой оплетки нагревателей центральные и периферийные секции облицованы гофрированной серебряной лентой, закрепленной на радиаторе 11 и кольце 3 контактной сваркой. Последовательно-параллельное соединение секций центрального нагревателя позволяет моделировать различные температурные поля с целью изучения влияния их на тепловой эквивалент калориметрической системы. При этих исследованиях направление и величина тепловых потоков, влияющих на воспроизводимость поверхностных температурных полей калориметрической системы, оценивается с помощью тепломера 19. Тепломер представляет собой двадцатиспайную хромель-алюмелевую термобатарей, собранную на кольцевом слюдяном каркасе толщиной 2,5 мм и наружным диаметром 10 мм.

В качестве платинового термометра сопротивления 10 использован унифицированный чувствительный элемент $R = 46 \text{ Ом}$, разработанный НПО «Термоприбор» (г. Львов). Этот элемент, как наиболее стабильный, был выбран из партии (10 шт) термометров, прошедшей длительные исследования в термометрической лаборатории ВНИИМ.* В ходе испытаний многократно проверялась воспроизводимость сопротивления термометра в реперных точках (тройная точка воды, точка плавления олова, точка плавления цинка) после выдержки при температуре 230 К в течение 2—4 ч и при температуре 813 К в течение 2—2,5 ч. Выбранный термометр № 5 имеет нестабильность сопротивления в реперных точках, соответствующую ошибке не более 0,0005 К.

Пакеты экранов калориметрической системы выдвинуты из листового серебра толщиной 0,3 мм, а затем обточены на оправках до толщины 0,25 мм и отполированы. Экраны припаяны к фланцам припоем ПСР—70 с помощью токов высокой частоты в среде аргона. Для центровки экранов при пайке во фланцах выточены кольцевые канавки шириной 0,35 мм и глубиной 0,5 мм. Для улучшения теплового контакта сопрягаемых поверхностей несущего кольца 3 контейнера и фланцев пакетов экранов применялась шабрение с последующей притиркой. Для удобства монтажа головки 12 стягивающих винтов заштифованы во фланце нижнего пакета экранов (при перекладке образца в контейнер нижний пакет экранов остается в установке).

Термоприемником САР адиабатизации калориметрической системы служит хромель-алюмелевая термобатарея ΔT_1 , 24 спая которой закреплены на внешней торцовой поверхности фланца нижнего пакета экранов, а 24 спая — на нагревательном кольце адиабатической оболочки. С целью обеспечения минимальной инерционности спаев дифференциальной термобатареи ΔT_1 концы хромелевых и алюмелевых проволок были расплюснуты до толщины 0,05 мм (первоначальный диаметр 0,2 мм) и приварены контактной сваркой к золотым пластинкам размерами $7 \times 2,5 \times 0,06 \text{ мм}$. Золотые пластинки спаев при сборке термобатареи поджимались к калориметрической системе и адиабатической оболочке через слюдяные прокладки толщиной 0,01 мм с помощью плоских пружин, электронизолированных и теплоизолированных от золотых пластинок слюдяными подпятниками размерами $4 \times 3 \times 0,15 \text{ мм}$. Все крепежные детали калориметрической системы выполнены из сплавов, не имеющих фазовых переходов в температурном диапазоне работы первичного эталона (константан, пирок, сплав ЭИ—437А).

Выводы нагревателей, чувствительных элементов и проволочек термобатареи, расположенные в горячей зоне калориметра, электронизолированы оплеткой из кварцевой нити. Предварительные эксперименты на макете первичного эталона показали, что расплавление серебра деталей конструкции, находящихся в горячей зоне калориметра при температуре 650—700 К, незначительно ухудшает электронизоляционные свойства кварцевой оплетки. Процесс снижения сопротивления изоляции при наличии кварцевой оплетки

* Исследование термометров выполнено И. С. Гавриловой.

происходит в 30—70 раз медленнее, чем при применении электроизоляции из керамических и алуиновых бус. Так, после трехмесячной круглосуточной эксплуатации установки сопротивление изоляции не упало ниже 2 МОм, при которых влияние токов утечки на работу приборов еще не наблюдается.

Адиабатическая оболочка калориметрической системы первичного эталона состоит из серебряных нагревательного кольца и двух пакетов экранов, припаянных к фланцам. Конструкция и технология сборки пакетов экранов и фланцев адиабатической оболочки аналогичны приведенным для калориметрической системы.

Нагревательное кольцо имеет внутреннюю ступенчатую выточку, на торцовой поверхности которой закреплены описанным выше способом соответствующие спаян термобатарей ΔT_1 и ленточные подвески (растяжки) калориметрической системы. На наружной образующей поверхности нагревательного кольца в двух кольцевых канавках биффилярно уложен адиабатический нагреватель (нихром $R_0 = 12$ Ом; мощность $P = 30$ Вт), электроизолированный оплеткой из кварцевой нити и завальцованный снаружи выступящими кромками кольцевых канавок. При сборке калориметра адиабатическая оболочка стягивается 12 винтами М3 из сплава «спирок», головки которых заштифтованы по фланце нижнего пакета экранов. В головках трех винтов, расположенных друг к другу под углом 120° , имеются осевые выступы для фиксации адиабатической оболочки на внутренних опорных кронштейнах следящей нагревательной камеры. Применение слюдяных и керамических прокладок для крепления адиабатической оболочки внутри нагревательной камеры и калориметрической системы внутри адиабатической оболочки снижает теплопроводность и электропроводность узлов крепления.

Следящая нагревательная камера, окружающая адиабатическую оболочку, выполнена из меди и состоит из нагревательного кольца и двух чашеобразных тепловыравнивающих блоков, стянутых шестью болтами. Для предотвращения высокотемпературной коррозии медные детали камеры никелированы и хромированы. Для улучшения тепловыравнивания блоки притерты в местах сопряжения. Толщина стенки тепловыравнивающих блоков ~ 4 мм. Для снижения потерь тепла от необогреваемых участков нагревательной камеры тепловыравнивающие блоки имеют внешние чашеобразные экраны, выдаленные из листовой меди толщиной 1 мм. После никелирования и хромирования экраны завальцованы своими кромками в кольцевых канавках фланцевых участков тепловыравнивающих блоков. На наружной образующей поверхности нагревательного кольца имеется двухзаходная резьбовая канавка для биффилярной укладки 12 витков нагревателя (нихром диаметром 0,8 мм, электроизоляции — оплетка из кварцевой нити, $R_0 = 33$ Ом, $P = 600$ Вт). Во избежание повреждения при деформации вследствие разности температурных коэффициентов расширения медного нагревательного кольца и нихромовой проволоки укладка кварцевой оплетки нагревателя проводилась с компенсационными петлями (20 шт.).

Дифференциальная хромель-алюмелевая термобатарея ΔT_2 — термopриемник САР нагревательной камеры — аналогична термобатарее ΔT_1 , но имеет в два раза меньше спаев. Половина спаев (12 шт) закреплена на внешней торцовой поверхности фланца нижнего пакета экранов адиабатической оболочки, а остальные — на плоской поверхности внутреннего ступенчатого выступа нижнего тепловыравнивающего блока следящей нагревательной камеры.

Для снижения теплоотвода по проводам нагревателей и термopриемников, расположенных в калориметрической системе, адиабатической оболочке и следящей нагревательной камере, служит система теплоразрывов. Принцип их действия заключается в снижении температурного перепада, а соответственно, и теплоотвода на участке провода, выходящего из горячей зоны. В случае применения активного теплоразрывателя [12] необходима специальная САР температуры. В первичном эталоне, как и в [8], применены пассивные теплоразрывы, использующие в своей конструкции весьма точное равенство температур калориметрической системы и адиабатической оболочки. Они

выполнены из платины в виде лепестков и приварены контактной сваркой к выводам в местах их выхода из калориметрической системы, адиабатической оболочки и следящей нагревательной камеры. Аналогично лепесткам термопары T_1 и T_2 лепестки теплодатчиков прижаты к этим узлам через слюдяные прокладки толщиной 0,01 мм.

При сборке калориметра фланцы тепловыравнивающих блоков следящей нагревательной камеры стягиваются шестью винтами М8 (1х18Н9Т), головки которых заштифованы в нижнем фланце. Головки трех стягивающих винтов, расположенных под углом 120° , имеют конические углубления, в которые при установке камеры внутри корпуса калориметра входят криволинейные опоры поддерживающих кронштейнов. Криволинейные опоры теплоизолированы от кронштейнов слюдяными прокладками.

Следящая нагревательная камера окружена охлаждающим экраном, обеспечивающим необходимый теплоотвод при работе ее САР в нижней части температурного диапазона. Экран представляет собой обечайку из стали 1Х18Н9Т со змеевиком, бифидлярию уложенным по винтовой линии наружной поверхности. Змеевик также выполнен из стали 1Х18Н9Т и припаян к обечайке припоем ПСР-70. При включении системы охлаждения по змеевику прокачивается водный раствор спирта (40%), термостатированный до 0,01 К при любой требуемой температуре в диапазоне от 240 до 340 К.

Для удобства эксплуатации и ремонта калориметра охлаждающий экран выполнен съемным, а разъемы трассы хладагента расположены снаружи герметизированного корпуса калориметра.

Рабочая зона внутри внешнего герметизированного теплоизолирующего корпуса окружена системой из трех экранных оболочек (никелированная медь толщиной 1 мм). Образующиеся внутри корпуса три газовые прослойки толщиной по 8 мм составляют внутреннюю теплоизоляцию калориметра. Кроме того, пространство между герметизированным корпусом калориметра и его внешним декоративным кожухом заполнено 50-миллиметровым слоем шлаковаты.

Стенд измерения параметров калориметрического опыта

В стенде измерения параметров калориметрического опыта собрана схема измерения температуры калориметрического опыта, схема подачи и измерения энергии, выделяющейся в нагревателе калориметрической системы. Стенд имеет выступающую столешницу для проведения записи наблюдений и часы «Агат» для привязки результатов многосуточных измерений к одному времени. Для удобства работы оператора на стенд вынесены преусилители сигнала аппаратуры регулирования тепловых режимов, индикаторы которых показывают исправность работающих САР, а потенциометр Р348, входящий в схему измерений температуры и параметров энергии, вынесен на отдельную стойку. В стенде измерения параметров встроены бестермоточный переключатель типа БП-12в (з-д «Эталон», г. Ленинград), с помощью которого к одному из входов потенциометра могут поочередно подключаться измеряемые сигналы с термометра сопротивления, центрального нагревателя, тепломера 19 (рис. 1) и др.

Схема измерения температуры представляет собой вариант классической четырехпроводной потенциометрической схемы измерения сопротивления платинового термометра, широко применяемой в прецизионной калориметрии [13]. Схема включает в себя потенциометр Р348 (з-д «ЗИП», г. Краснодар) класса 0,002 с образцовым нормальным элементом 1-го разряда; токовую образцовую катушку сопротивления типа Р 321 класса 0,01 (з-д «ЗИП», г. Краснодар) с сопротивлением 10 Ом; источник питания токовой цепи термометра сопротивления (20 гальванических батарей типа «Бакен»); шестидекадный магазин сопротивления типа МСР-60М, зашунтированный для более плавной подгонки рабочего тока цепи термометра.

Для снижения влияния температуры помещения на результаты измерения токовая катушка Р321 потенциометрической схемы вынесена в термостат $U-10$ (ГДР), встроенный, из конструктивных соображений, в отдельный

стенд термостатирующих и охлаждающих устройств (см. стр. 48). Относительная погрешность измерения наблюдаемых приращений сопротивлений платинового термометра при рабочем токе 2 мА не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ при условии дополнительной аттестации сопротивления токовой катушки с погрешностью не более $2 \cdot 10^{-5}$.

Схема подачи и измерения энергии, выделяющейся в нагревателе калориметрической системы. Подаваемая в нагреватель энергия для облегчения ее измерения имеет форму прямоугольного импульса мощности, длительность которого задается уставкой реле времени типа РВ-4 (диапазон выдержки 0—15 мин) и фиксируется печатающим хронографом 21 ПМ.

Источником энергии служит созданный во ВНИИМ стабилизатор тока,* погрешность которого не превышает 0,001% за 15-минутный импульс (типовой для проводимых на первичном эталоне экспериментов). Этот прибор позволяет стабилизировать с указанной точностью ток до 2А на нагрузке до 20 Ом.

Ток в цепи нагревателя измеряется потенциометром Р 348 по падению напряжения на катушке Р 326 (0,1 Ом), включенной последовательно с нагревателем. Падение напряжения на нагревателе измеряется тем же потенциометром через делитель напряжения 1 : 200.

Для предварительного прогрева стабилизатора тока при нагрузке, соответствующей нагрузке центрального нагревателя, предусмотрена система замещающих сопротивлений. С помощью релейной схемы, управляемой реле времени РВ-4, время переключения стабилизатора тока с замещающего сопротивления на нагреватель и время обратного переключения в конце подачи импульса мощности фиксируется печатающим хронографом 21 ПМ. Таким образом, функция оператора при измерении продолжительности импульса сводится к запуску релейной схемы кнопкой «Включение импульса».

Схема измерения энергии в условиях работы первичного эталона имеет погрешность не более $4 \cdot 10^{-5}$.

Схема подключения аппаратуры стенда измерения параметров калориметрического опыта предусматривает возможность работы с калориметром ВНИИМ типа С-3 [19].

Стенд регулирования тепловых режимов **

Стенд аппаратуры регулирования тепловых режимов для работы с калориметром С-2 имеет САР температуры адиабатической оболочки и САР температуры следящей нагревательной камеры. Система построена по блочному принципу из серийных приборов отечественного производства [9, 11].

В схемах САР стенда применены аналоговые ПИД-регуляторы типа ВРТ-2 (з-д МЗТА, г. Москва). В качестве предусилителей для САР температуры адиабатической оболочки использован нановольтметр Ф118 (з-д «Вибратор», г. Ленинград), а для САР температуры следящей нагревательной камеры — микровольтнаноамперметр Ф 116/1 (з-д средств автоматики, г. Смоленск). Предусилители САР вынесены на лицевую панель стенда измерения параметров калориметрического опыта. Туда же вынесен задатчик САР, так как выбор оптимальных заданий для требуемых разностей температур между калориметрической системой и адиабатической оболочкой и между адиабатической оболочкой и следящей нагревательной камерой в этих схемах осуществляется оператором.

Для удобства наблюдения за работой блоков САР на лицевую панель стенда аппаратуры регулирования вынесены узкопрофильные индикаторы выходных сигналов регуляторов и усилителей мощности.

* Стабилизатор разработан В. А. Замковцом.

** Стенд аппаратуры регулирования тепловых режимов содержит четыре независимые схемы САР, необходимые для калориметра С-3.

Газовая схема

Газовая схема калориметра первичного эталона предназначена для заполнения аргоном (марки А) рабочей зоны калориметра С—2 с целью защиты его деталей от высокотемпературной коррозии. Перед заполнением аргоном рабочий объем калориметра вакуумизируется (используется насос ВН-4 и вакуумметр ВТ-1 с лампой ЛТ—2). Заполнение производится из баллона высокого давления через последовательно включенные редукторы ДКП-1 и РДВ—2. В дальнейшем калориметрические измерения проводятся при атмосферном давлении (открывается кран, соединяющий рабочий объем калориметра с атмосферой). Во избежание попадания атмосферного воздуха в рабочий объем калориметра через ротаметр типа РС—3А непрерывно подается слабый поток аргона (0,02—0,05 л/мин). Рукоятки управления газовой схемой вынесены на лицевую панель специальной стойки.

Системы термостатирования и охлаждения

Устройства термостатирования и охлаждения теплоносителя смонтированы на отдельной стойке. Они состоят из холодильного агрегата ВС-07 и двух термостатов типа У-10 (ГДР). Один из термостатов служит для стабилизации температуры в контуре теплоносителя (водного раствора спирта) и своим центробежным насосом подает его через теплообменник калориметра С-2. Термостат охлаждается с помощью имеющегося в нем змеевика, подключенного к фреоновому контуру холодильного агрегата ВС-07.

Второй термостат предназначен для стабилизации сопротивления токовой катушки схемы измерения температуры калориметрической системы при температуре 293,15 К. Для охлаждения трансформаторного масла, заполняющего термостат и погруженную в него катушку, предусмотрен специальный змеевик. Змеевик подключен к водопроводной сети через моностаб, что снижает воздействие колебаний давления в сети на точность работы термостата.

Особенности методики измерений теплоемкости

В результате исследования тепловых режимов путем проведения пробных серий измерений теплового эквивалента для каждого из шести температурных поддиапазонов, охватывающих область 260—770 К, были найдены: оптимальные настройки регуляторов; разность температур между калориметрической системой и адиабатической оболочкой; соответствующая минимальному начальному ходу калориметрической системы; оптимальный перепад температур между адиабатической оболочкой и следящей нагревательной камерой. При дальнейших исследованиях теплоемкости эти данные использовались для настройки САР в каждом из температурных поддиапазонов.

Исследования температурных ходов калориметрической системы (начального и конечного) проводились в течение 35 мин, причем отсчеты сопротивления термометра снимались в моменты 0; 5; 30 и 35 мин при обоих направлениях измерительного тока.

Длительность импульса мощности, вводимой в нагреватель калориметрической системы, составляла 15 мин.

Измерение тока в центральном нагревателе проводилось через 7,5 мин, а измерение падения напряжения — через 2; 8 и 14 мин после включения (при дальнейшей обработке вычислялось среднее падение напряжения).

Время достижения калориметрической системой квазистационарного состояния после выключения нагрева (время окончания главного периода) равно 1 ч при градуировке и 1,5 ч — при калориметрической системе с исследуемым веществом (синтетической корунд и кварцевой стекло).

Как правило, калориметрические эксперименты проводились последовательно, т. е. температурный ход каждого из них являлся начальным для последующего опыта. При круглосуточной работе по такой системе произво-

дительность измерения повышается в 3—3,5 раза по сравнению с односменной работой, так как сокращается время на прогрев аппаратуры и на достижение первоначальных квазистационарных состояний калориметрической системы.

Исследование теплообмена калориметрической системы с окружающей средой

Таким образом, методика измерений в основном близка к общепринятой в прецизионной калориметрии, а примененная измерительная и регулирующая аппаратура, также как и в большинстве аналогичных работ других авторов, имеет значительный запас точности. Однако между результатами аттестации образцового вещества — корунда, полученными на различных установках высшей точности, имеются значительное расхождения, в несколько раз превышающие погрешности рассчитанные каждым из авторов. В диапазоне температур 273—700 К эти расхождения вряд ли могут быть объяснены различиями состава и структуры исследованных образцов, методики измерения параметров калориметрического опыта и методики обработки результатов. Наиболее вероятной причиной является неучтенный теплообмен калориметрической системы с окружающей средой, который, как показывает анализ литературных источников, недостаточно исследован экспериментаторами. Поэтому при создании эталона особое внимание было уделено исследованию следующих источников теплообмена калориметрической системы, влияние которых не исключается градуировкой и введением поправки на температурный ход: тепловыделению выводов центрального нагревателя; вариации температурных полей на поверхностях теплообмена калориметрической системы и адиабатической оболочки, появляющейся при переходе от градуировки к опытам с заполненным веществом контейнером; систематических погрешностей работы САР адиабатизации калориметрической системы.

Влияние тепловыделения выводов нагревателя калориметрической системы

Принятая в калориметрии потенциометрическая методика измерений падения напряжения на нагревателе калориметрической системы предполагает знание границ участка электрической цепи, тепло которой идет на нагрев калориметрической системы. Ошибка в определении границ нагревателя при подсоединении потенциальных выводов не исключается путем вычитания результатов градуировки из экспериментальных данных. Естественно, что тепловыделение выводов, как источник погрешности, увеличивается с ростом их сопротивления и падает с увеличением сопротивления центрального нагревателя. В области температур 700 К применение меди и серебра как материала для токоподводов исключается вследствие коррозии меди и нарушения электронизоляции выводов из-за распыления серебра. Использование платины для выводов соответственно увеличивает влияние тепловыделения в них, что усугубляется применением низкоомного нагревателя (15—20 Ом). Повышение сопротивления нагревателя потребовало бы увеличения напряжения на нем для обеспечения требуемой мощности, которое в свою очередь, привело бы к помехам из-за токовых утечек на схеме измерения и регулирования параметров калориметрического опыта и даже к пробое тонкой слюдяной изоляции в теплосатворах. С другой стороны, влияние тепловыделения токоподводов на результаты измерений зависит от условий на их границах: плотности теплового контакта с калориметрической системой и адиабатической оболочкой, теплоотвода в газовое пространство между этими телами; температуры спая токоподвода с нихромовым нагревателем; теплоотвода в холодную зону калориметра по внешней коммутации и т. д. Так как расчетные методы [14] определения влияния токоподводов не учитывают в достаточной мере все эти условия и требуют практически недостижимой точности исходных данных, была применена следующая экспериментальная методика.

Рассмотрим эквивалентную схему участка цепи центрального нагревателя (рис. 2) и введем следующие обозначения: $R_{н1}$ — сопротивление участка цепи нагревателя между потенциальными выводами; r_s — сопротивление эквивалентного резистора, т. е. такого, который при последовательном подсоединении в цепь нагревателя выделяет энергию, равную неучтенной энергии тепловыделению токоподводов в калориметрическую систему; I — сила тока; ΔT — подъем температуры калориметрической системы; $W_{ист}$ — «истинный» тепловой эквивалент калориметрической (определенный с учетом влияния токоподводов); t — время подачи мощности; $\psi_q = \frac{r_s}{R_{н1}}$ — поправка

на влияние тепловых процессов, протекающих в токоподводах центрального нагревателя калориметрической системы за время опыта.

Предположим, что были проделаны две серии опытов по измерению теплового эквивалента калориметрической системы, отличающиеся значениями $R_{н1}$. Изменение $R_{н1}$ в нашем случае достигалось переключением секций центрального нагревателя таким образом, чтобы не нарушались температурные поля калориметрической системы. Для этого использовались последовательное, а затем параллельное включение двух секций, расположенных на кольце 3 (рис. 1).

По результатам первой серии справедливо

$$W_{1\text{ ист}} = \frac{I_1^2 \tau_1 (R_{н1} + r_s)}{\Delta T_1}, \quad (1)$$

а для второй серии

$$W_{2\text{ ист}} = \frac{I_2^2 \tau_2 (R_{н2} + r_s)}{\Delta T_2}, \quad (2)$$

Так как при одной и той же температуре $W_{1\text{ ист}} = W_{2\text{ ист}}$, то из (1) и (2) следует

$$\begin{aligned} \psi_q = \frac{r_s}{R_{н1}} &= [(k-1)k^{-1} \Delta W^{-1} - 1]^{-1} \approx \\ &\approx \left(\text{при } \frac{r_s}{R_{н1}} \ll 1 \right) \approx \frac{k}{k-1} \Delta W, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k = \frac{R_{н2}}{R_{н1}}$; $W_1 = \frac{I_1^2 R_{н1} \tau_1}{\Delta T_1}$; $W_2 = \frac{I_2^2 R_{н2} \tau_2}{\Delta T_2}$; $\Delta W = (W_2 - W_1)/W$.

Таким образом, поправка ψ_q может быть вычислена из данных двух серий экспериментов по формуле (3).

В нашем случае приведенная методика определенная ψ_q показала, что влияние тепловых процессов в токоподводах практически одинаково при различных температурах. Было найдено, что для градуировки ($R_{н1} = 20,163 \text{ Ом}$) поправка $\psi_q = 0,119\%$, а для калориметрической системы с корундом ($R_{н1} = 16,73 \text{ Ом}$) $\psi_q = 0,143\%$.

Разность полученных значений ψ_q объясняется различными сопротивлениями $R_{н1}$, поскольку в каждом случае применялась своя схема внутренней коммутации секций нагревателя, обеспечивающая инвариантность температурного поля поверхности калориметрической системы относительно влияния свойств исследуемого вещества.

Влияние вариаций температурных полей поверхности теплообмена

При измерениях теплового эквивалента заполненной калориметрической системы температурные поля на ее поверхности могут отличаться от имевшихся в градуировочных экспериментах вследствие изменения внутренних тепловых потоков. Так как термодатчики САР адиабатизации неидеально усредняют температурные поля, то возникающая вариация теплообмена будет пропорциональна соответствующему изменению градиентов температуры на поверхностях.

Как показано в [15, 16], применявшиеся ранее экспериментальные оценки этой погрешности были некорректными (метод изменения массы навески, метод изменения скорости нагрева в главном периоде). Расчетные методы оценки влияния вариаций температурных полей представляются мало эффективными, так как эквивалентная модель реальной калориметрической системы весьма сложна, а допустимость возможных ее упрощений при расчетах неопределенна. Поэтому при исследовании первичного эталона была вновь разработана экспериментальная методика оценки влияния вариаций температурных полей с целью введения соответствующей поправки Ψ_T в результаты измерений теплоемкости.

Для снижения и исследования Ψ_T в калориметрической системе первичного эталона предусмотрен тепломер 19 (рис. 1). Тепломер расположен в области максимальной вариации тепловых потоков, возникающей вследствие изменения теплофизических свойств калориметрической системы при заполнении ее исследуемым веществом. Для создания различных температурных и тепловых полей в главном периоде служит развитая система отдельных секций центрального нагревателя, две из которых расположены в контейнере, а четыре — на кольце 3, т. е. ближе к периферийной части калориметрической системы. Путем изменения (перед экспериментами) коммутации центрального нагревателя можно изменять величину и направление тепловых потоков калориметрической системы в главном периоде и, соответственно, температурные поля на ее поверхности.

С помощью переключения секций нагревателя внутри калориметрической системы определялась зависимость теплового эквивалента от направления и мощности тепловых потоков в месте расположения тепломера. Предполагалось, что влияние засылки образца в контейнер будет снято при устранении тепловых потоков в зоне расположения тепломера, так как тепловой поток от нагревателя к поверхности калориметрической системы пойдет только по кольцу 3. Поэтому в дальнейшем при градуировке и измерениях теплового эквивалента заполненной калориметрической системы центральный нагреватель составлялся из секций таким образом, чтобы минимизировать сигналы тепломера в главном периоде. Для учета влияния различий поверхностных температурных полей в опытах с пустым и заполненным контейнером вводилась поправка, рассчитываемая по формуле

$$\Psi_T = \frac{\Delta W_T}{\Delta S_T} S_T W, \quad (4)$$

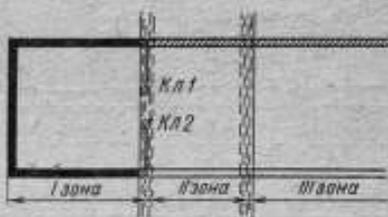


Рис. 2. К анализу тепловыделения токоподводов как источника систематической погрешности. I — зона — активный участок цепи нагревателя; II — зона токоподводов с сопротивлением r_3 , тепловыделение которой поступает в калориметрическую систему; III — зона — участок токоподводов, тепловыделение которого рассеивается вне калориметрической системы; Кл. 1 и Кл. 2 — потенциальные выводы

где \bar{W} — тепловой эквивалент калориметрической системы, найденный по традиционной методике [13]; S_{γ} — площадь под кривой записи во времени сигнала тепломера 19 (рис. 3); $\Delta S_{\gamma} = S_{\gamma 1} - S_{\gamma 2}$ — разность площадей S_{γ} , полученная в двух опытах с различными включениями секций центрального нагревателя; $\Delta \bar{W}_{\gamma}$ — разность тепловых эквивалентов, полученная в двух опытах с различными включениями секций центрального нагревателя. Вариация теплового эквивалента $\Delta \bar{W}$ вызвана разностью интегральных тепловых потоков $S_{\gamma 1}$ и $S_{\gamma 2}$, создающих различные температурные поля на поверхности калориметрической системы при изменении схемы центрального нагревателя. Многообразие возможных комбинаций при составлении схем подключения секций центрального нагревателя (несколько десятков) позволило при градуировке, при измерении теплоемкости корунда и при измерении теплоемкости кварцевого стекла снизить исследуемую погрешность Ψ_{γ} до $1,2 \cdot 10^{-5}$ (рис. 4).

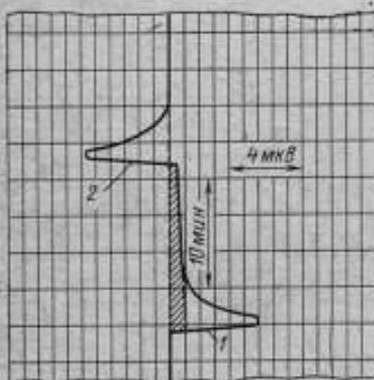


Рис. 3. Влияние температурного поля калориметрической системы. Исследуемая поправка Ψ_{γ} пропорциональна заштрихованной площади. Выбросы 1 и 2, вызванные переходными тепловыми процессами тепломере, равны по площади и в расчеты не вводились

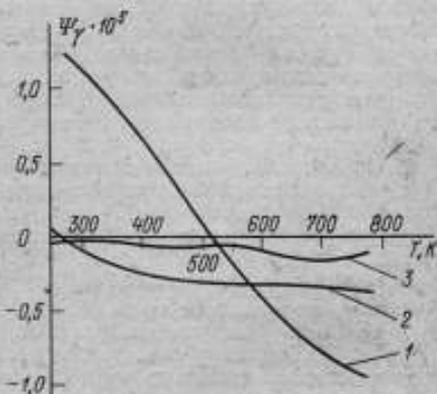


Рис. 4. Температурная зависимость поправки Ψ_{γ} при аттестации рабочих эталонов в 1975 г.

1 — для пустой калориметрической системы; 2 — для калориметрической системы с корундом; 3 — калориметрической системы с кварцевым стеклом

При исследовании влияния температурных полей на поверхности калориметрической системы вследствие весьма слабой зависимости $\Delta \bar{W}$ от ΔS_{γ} приходилось создавать тепловые потоки на тепломере, в 250—1000 раз превышающие обычные, т. е. имевшие место при градуировке и при измерениях теплоемкости кварцевого стекла и корунда. Достижимые таким способом вариации теплового эквивалента $\Delta \bar{W}$ не превышали $\pm 0,15\%$. Погрешность описываемого метода исследования поправки Ψ_{γ} составляет 25—30%. Основной вклад в погрешность введения поправки Ψ_{γ} вносит погрешность воспроизводимости теплового эквивалента, достигающая для первичного эталона 0,015%.

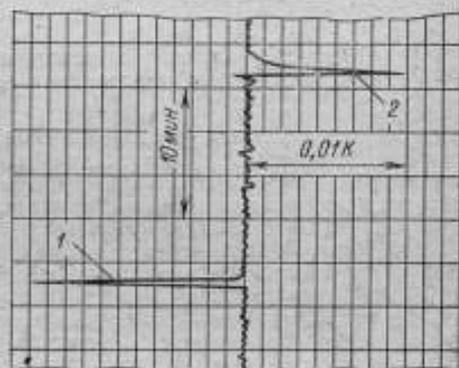
При исследовании Ψ_{γ} , проведении градуировки и измерении теплоемкости веществ — рабочих эталонов сигналы тепломера записывались во времени на самопишущем приборе типа Н-37-1. При определении поправки Ψ_{γ} в расчетах использовались получаемые графически интегралы показаний тепломера по времени главного периода (см. рис. 3).

Определенные сомнения при исследовании погрешности первичного эталона вызвал характер влияния разности размеров поверхностей теплообмена адиабатической оболочки и калориметрической системы. Поскольку главные тепловые потоки на поверхности теплообмена поступают с фланцев, то, несмотря на высококачественную работу САР адиабатизации, вследствие разных габаритов поверхностей теплообмена в главном периоде наблюдается отставание среднинегратальной температуры внутреннего экрана адиабатической оболочки от среднинегратальной температуры наружного экрана калориметрической системы. Расчеты показывают, что вызываемые этим явлением теплотери соответствуют ошибка в $9 \cdot 10^{-5}$ при определении теплового эквивалента. Однако, поскольку такие потери имеют место и в случае градуировки, и в случае заполненной калориметрической системы, то соответствующая систематическая погрешность при аттестации рабочих эталонов исключается. Она может возникнуть лишь за счет изменения отражательных свойств серебряных поверхностей теплообмена, обусловленного загрязнением при перезакладке образца. При оценке погрешности первичного эталона неисключенный остаток этой погрешности принимался равным $3 \cdot 10^{-5}$.

Вариацию температурных полей на поверхностях теплообмена в опытах с пустой и полной калориметрической системой может вызвать невоспроизводимость контактного теплового сопротивления при установке фланцев пакетов экранов за счет разных усилий поджима. Поскольку из-за трудоемкости экспериментов серии опытов по определению температурной зависимости тепловых

Рис. 5. Отклонение регулируемой разности температур адиабатической оболочки и нагревательной камеры

1 — перегрев калориметрической системы при включении нагревателя; 2 — перегрев оболочки при отключении центрального нагревателя



эквивалентов обычно не повторяются, то данная погрешность имеет систематический характер. Ее оценка была выполнена по методике [17], позволившей найти вариацию температурного перепада в зоне контактов. Погрешность измерения теплоемкости на первичном эталоне вследствие вариации усилий поджима фланцев не превышает $7 \cdot 10^{-6}$. Подтверждением данной оценки могла бы служить воспроизводимость теплового эквивалента первичного эталона при перезакладке образцов. Однако вследствие многих дополнительных источников погрешностей воспроизводимость теплового эквивалента составляет $1 \cdot 10^{-4}$ (для заполненной калориметрической системы) и лишь косвенно подтверждает расчеты.

Погрешность САР адиабатизации

Как показано в [9], реализованный в САР адиабатизации первичного эталона закон регулирования позволяет не только эффективно бороться с отклонениями регулируемой разности температур от задания, но и компенсировать утечки тепла при возмущающих воздействиях.

При экспериментальном исследовании погрешности САР адиабатизации производилось интегрирование записанной временной зависимости регули-

руемого параметра. Запись выполнялась на ленте самопишущего прибора Н-37-1 (з-д «ЗИП», г. Краснодар), подключенного к выходу предусилителя САР адиябатизации (наповольметра Ф118).

Исследования показали отсутствие заметных систематических погрешностей в работе САР адиябатизации, что подтверждает выводы работы [9] и свидетельствует о высоком качестве реализации выбранного закона регулирования. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведен график отклонений регулируемой разности температур, записанный в реальном эксперименте при градуировке первичного эталона. Как видно, кратковременные выбросы регулируемого параметра составляют 0,014 К в начале подачи энергии и 0,01 К в конце. Обработка многочисленных графиков показала, что разность площадей начального и конечного выбросов составляет не более $\pm 9\%$ от площади каждого выброса, причем знак разности имеет случайный характер. Для оценки теплообмена, соответствующего этой разности, был найден темп охлаждения калориметрической системы, равный $0,06 \text{ К}^{-1}$. Погрешность определения теплового эквивалента, обусловленная теплообменом, возникающим при работе САР, рассчитана для 20-градусного подъема температуры, типичного для градуировки, и составила $9 \cdot 10^{-7}$, что соответствует $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/К}$.

Сравнение результатов исследования теплоемкости корунда с результатами других работ

На рис. 6 показаны отклонения обобщенных уравнений и наиболее точных экспериментальных исследований теплоемкости корунда от результатов измерений на государственном первичном эталоне единицы удельной теплоемкости, выполненных в 1975 г. Дитмар и Дуглас (1971 г.) оценивают погрешность полученных ими уравнений в 0,2%, Чеховской и Пучкова (1970 г.) — в 0,5%. Вест и Гиннингс погрешность результатов одного из наиболее точных экспериментальных исследований теплоемкости корунда оценили в 0,1–0,2%. Аналогичную точность своим результатам приписали Мартин и Сноуден [5], однако в этой работе не приведены сведения об основных погрешностях рабочего метода. Как видно, полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными наиболее точных исследований и обобщений.

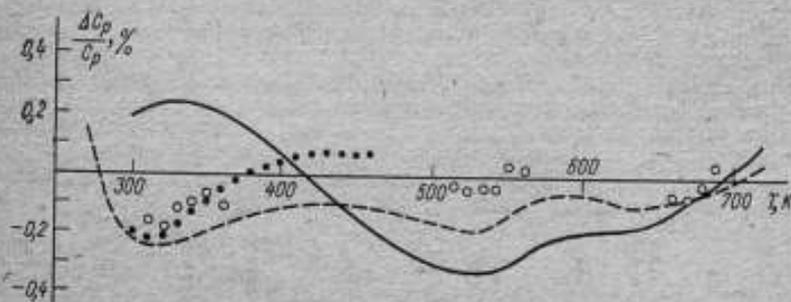


Рис. 6. Отклонения результатов наиболее точных измерений теплоемкости корунда и обобщений от данных ВНИИМ (ось абсцисс) — 1975 г.

○ — Вест и Гиннингс, 1958 г.; ● — Мартин и Сноуден, 1970 г.; — — — Дитмар и Дуглас, 1971 г.; — — — Чеховской и Пучкова, 1970 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Изд. МГУ, ч. 1, 1964, 317 с. ч. II, 1966, 409 с.
2. Dittmar D. A., Douglas T. B. Measurement of the Relative Enthalpy of Pure α -Al₂O₃ (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material № 720 from 273 to 1173 K. — «Journal of. Research of the NBS», 1971, N 5, p. 401—422.
3. Macleod A. C. High — Temperature Adiabatic Drop Calorimeter and the Enthalpy of α -Alumina. — «Frans. Faraday Soc.», 1967, v. 63, p. 300—310.
4. Кантор Л. Б., Лазарева Л. С., Кандыба В. В., Фомичев Е. М. Экспериментальные значения энтальпии, температуры и теплоты фазового перехода α -модификации окиси алюминия при температурах 1200—2500° К. — «Украинский физический журнал», 1962, № 2, с. 205—211.
5. Martin D. J., Snowdon R. L. An Automatic Data Acquisition System for Calorimetry: The Specific Heat of α -Al₂O₃ between 300 and 470 K. — «Rev. Sci. Instr.», 1970, N 12, p. 1869—1876.
6. Шмидт Н. Е., Соколов В. А. Адиабатический калориметр для определения истинных теплоемкостей веществ с плохой теплопроводностью в интервале 30—750°. Теплоемкость корунда. — «Журнал неорганической химии», 1960, № 8, с. 1641—1649.
7. Karasz F. E., O'Reily J. M. Wide Temperature Range Adiabatic Calorimeter. — «Rev. Sci. Instr.», 1966, N 3, p. 3—8.
8. West E. D., Ginnings D. C. An Adiabatic Calorimeter for the Range 30 to 500° C. — «J. Res. NBS», 1958, N 4, p. 309—317.
9. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189) М.—Л., Изд-во стандартов, 1971, с. 199—227.
10. Стрелков П. Г., Ицкевич С. С. Термодинамические исследования при низких температурах. Измерение теплоемкости твердых тел и жидкостей между 12 и 300 К. — «Журнал физической химии», 1954, вып. 3, с. 459—472.
11. Лях В. И., Журба И. Т., Кап А. И. и др. Унифицированные термометры сопротивления и термометры широкого промышленного применения. — «Приборы и системы управления», 1971, № 9, с. 20—26.
12. Кигурадзе О. Д. Разработка и исследование образцовых средств измерения теплоемкости теплоизоляционных твердых материалов в интервале температур 80—273 К. Автореф. дисс., Ленинград, ВНИИМ, им. Д. И. Менделеева, 1971, 18 с.
13. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954, 942 с.
14. Bellarby P. W. The energy dissipated in electrical leads in calorimeter. — «J. Phys. E. Sci. Instr.», 1971, N 3, p. 153—156.
15. West E. D. Heating Rate as a Test of Adiabatic Calorimeters and the Heat Capacity of α -Alumina. — «Trans. of the Faraday—Soc.», 1963, N 489, p. 2200—2202.
16. West E. D. Heat Exchange in Adiabatic Calorimeters. — «J. Res. NBS. A. Phys. and Chemistry», 1963, N 4, p. 331—341.
17. Попов В. М. Теплообмен в зоне контакта неразъемных соединений. М., «Энергия», 1971, 293 с.
18. Френкель И. М., Сергеев О. А. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел. «Измерительная техника», 1975, № 4, с. 17—19.
19. Сергеев О. А., Френкель И. М., Кулагин В. И. Прецизионные установки ВНИИМ для измерения теплоемкости твердых тел. — «Измерительная техника», 1974, № 5, с. 39—40.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

О. А. Сергеев, Ю. А. Частяков,
Р. М. Строкова, Б. И. Пупко

ВНИИМ

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Во ВНИИМ уже несколько лет ведутся исследования теплопроводности материалов, которые могли бы применяться в качестве стандартных образцов. Проведены всесторонние исследования теплопроводности оптического кварцевого стекла марки КВ, оптических стекол марок ЛК5, К8, ТФ1 и органического стекла. Эти материалы утверждены в качестве стандартных образцов и включены в государственный реестр мер и измерительных приборов (раздел «Стандартные образцы»). Результаты исследования приведены в работах [1, 2].

Сравнение экспериментальных и литературных данных о теплопроводности кварцевого стекла показало, что в области низких температур (от 90 до 250 К) наблюдается отклонение результатов ВНИИМ от осредненных литературных данных. Это потребовало проведение контрольной серии измерений. Значения теплопроводности кварцевого стекла, полученные с помощью государственного первичного эталона [3], полностью совпали с предыдущими, что подтвердило хорошую воспроизводимость установки. Дальнейший анализ показал, что наиболее вероятной причиной расхождения является погрешность градуировки термомпар, связанная с интерполяцией значений чувствительности термомпар, полученных в лаборатории температурных измерений ВНИИМ.

С целью исключения этого источника погрешностей была проведена специальная градуировка медь-константановых термомпар, применяемых для измерения температуры. В связи с этим потребовалась повторная градуировка в области низких температур (от 90 до 270 К). Градуировка проводилась на той же установке, на которой измерялась теплопроводность материалов [1], по следующей схеме. По размерам рабочего образца изготавлился красномедный цилиндр, в центральной полости которого размещался платиновый термометр сопротивления с прикрепленными к нему восемью термомпарами. При изготовлении термомпар использовались термоэлектроды из тех же бухт, которые градуировались ранее, и из которых изготавливались рабочие термомпары. Платиновый низкотемпературный термометр сопротивления ТСПН-2А изготовлен и аттестован во ВНИИФТРИ. Диапазон измеряемых температур его составляет 13,81—273,15 К, погрешность измерения температуры $\pm 0,01$ К, стабильность показаний не более 0,002%, сопротивление при 0° С равно 100,5781 абс. Ом, тепловая инерция — 3 с. При градуировке было получено 152 экспериментальные точки (восемь термомпар при 19 различных значениях температуры).

Результаты оказались существенно отличными от полученных при градуировке, выполненной ранее в лаборатории низких температур. Откорректированные в соответствии с новой градуировкой экспериментальные данные в области низких температур и прежние данные при высоких температурах для каждого материала были обработаны по методу наименьших квадратов

по зависимости $\lambda = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 \frac{1}{T} + A_4 \frac{1}{T^2} + A_5 \ln T$ во всем температурном диапазоне измерений. Значения коэффициентов A_0, A_1, \dots, A_5 представлены в табл. 1. Полученные в результате обработки значения теплопроводности стандартных образцов приведены в табл. 2.

Различия между старыми и новыми значениями в области температур 90—260 К достигают 5% при температурах от 120 до 180 К. При температуре выше 260 К эти значения практически совпадают в пределах погрешности

Таблица 1

| Коэффициент | Значение коэффициента для стекла марки | | | | органическое |
|----------------|--|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | КВ | К8 | ЛК5 | ТФ1 | |
| A ₀ | -3,03770 · 10 ¹ | -1,84211 · 10 ¹ | -1,83006 | -4,91745 · 10 ¹ | -2,4146 |
| A ₁ | -1,9153 · 10 ⁻² | -2,9192 · 10 ⁻² | -1,944 · 10 ⁻³ | -3,0459 · 10 ⁻² | -8,92 · 10 ⁻⁴ |
| A ₂ | +1,1357 · 10 ⁻⁵ | +1,6495 · 10 ⁻⁵ | +2,061 · 10 ⁻⁶ | +1,7500 · 10 ⁻⁵ | +1,57 · 10 ⁻⁷ |
| A ₃ | +6,3404 · 10 ² | +1,11766 · 10 ² | -3,501 · 10 ¹ | +1,13426 · 10 ² | +7,040 · 10 ¹ |
| A ₄ | -1,2811 · 10 ⁴ | -2,4605 · 10 ⁴ | +1,386 · 10 ³ | -2,4458 · 10 ⁴ | -1,916 · 10 ³ |
| A ₅ | +6,0439 | +9,3496 | +6,157 · 10 ⁻¹ | +9,4547 | +4,647 · 10 ⁻¹ |

Таблица 2

| Г. К | Теплопроводность λ, Вт/м. К, для стекла марки | | | | Т. К | Теплопроводность λ, Вт/м. К, для стекла марки | | | | |
|------|---|-------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|-------|
| | КВ | К8 | ЛК5 | ТФ1 | | КВ | К8 | ЛК5 | ТФ1 | |
| 90 | 0,651 | 0,537 | 0,563 | 0,354 | 0,143 | 1,344 | 1,086 | 1,182 | 0,699 | 0,196 |
| 100 | 0,714 | 0,597 | 0,619 | 0,392 | 0,150 | 1,360 | 1,098 | 1,198 | 0,707 | 0,197 |
| 110 | 0,768 | 0,642 | 0,671 | 0,418 | 0,155 | 1,377 | 1,110 | 1,214 | 0,714 | 0,198 |
| 120 | 0,818 | 0,679 | 0,718 | 0,440 | 0,159 | 1,392 | 1,122 | 1,229 | 0,721 | 0,199 |
| 130 | 0,863 | 0,713 | 0,761 | 0,469 | 0,162 | 1,408 | 1,133 | 1,244 | 0,728 | 0,200 |
| 140 | 0,906 | 0,746 | 0,801 | 0,489 | 0,165 | 1,423 | 1,144 | 1,259 | 0,735 | — |
| 150 | 0,947 | 0,776 | 0,837 | 0,499 | 0,168 | 1,437 | 1,155 | 1,274 | 0,742 | — |
| 160 | 0,986 | 0,805 | 0,871 | 0,518 | 0,170 | 1,452 | 1,165 | 1,288 | 0,749 | — |
| 170 | 1,022 | 0,833 | 0,902 | 0,536 | 0,173 | 1,467 | 1,176 | 1,303 | 0,756 | — |
| 180 | 1,056 | 0,860 | 0,932 | 0,554 | 0,175 | 1,481 | 1,188 | 1,317 | 0,764 | — |
| 190 | 1,089 | 0,886 | 0,959 | 0,571 | 0,177 | 1,496 | 1,199 | 1,331 | 0,772 | — |
| 200 | 1,119 | 0,910 | 0,985 | 0,588 | 0,179 | 1,511 | 1,211 | 1,346 | 0,781 | — |
| 210 | 1,148 | 0,933 | 1,009 | 0,603 | 0,181 | 1,526 | 1,223 | 1,359 | 0,790 | — |
| 220 | 1,175 | 0,955 | 1,032 | 0,617 | 0,183 | 1,542 | 1,236 | 1,374 | 0,801 | — |
| 230 | 1,201 | 0,975 | 1,053 | 0,630 | 0,185 | 1,557 | 1,249 | 1,388 | 0,812 | — |
| 240 | 1,226 | 0,994 | 1,074 | 0,643 | 0,187 | 1,574 | 1,264 | 1,402 | 0,823 | — |
| 250 | 1,247 | 1,012 | 1,094 | 0,654 | 0,189 | 1,590 | 1,278 | 1,416 | 0,836 | — |
| 260 | 1,268 | 1,029 | 1,113 | 0,664 | 0,190 | 1,606 | 1,294 | 1,431 | 0,850 | — |
| 270 | 1,289 | 1,044 | 1,131 | 0,674 | 0,192 | 1,626 | 1,311 | 1,445 | 0,865 | — |
| 280 | 1,308 | 1,059 | 1,148 | 0,683 | 0,193 | 1,644 | 1,328 | 1,459 | 0,881 | — |
| 290 | 1,326 | 1,073 | 1,165 | 0,692 | 0,195 | 1,663 | 1,347 | 1,474 | 0,899 | — |

эксперимента. Средняя квадратическая погрешность аттестации стандартных образцов составляет 0,7%. Новые значения теплопроводности значительно лучше согласуются с осредненными литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., Изд-во стандартов, 1972, 232 с. с илл.
2. Татарашвили Д. А., Сергеев О. А. Стандартные образцы для оценки качества теплоизоляционных материалов. — «Измерительная техника», 1971, № 6, с. 54—55.
3. Татарашвили Д. А., Сергеев О. А., Чистяков Ю. А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых тел. — «Измерительная техника», 1975, № 4, с. 18—21.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.21.088.6

А. З. Чечельницкий, Б. И. Пупко

ВНИИМ

ТЕПЛООБМЕН ОБРАЗЦА В УСЛОВИЯХ ЭКРАННО-КОНДУКТИВНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЕГО ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Одной из основных погрешностей измерения теплопроводности вещества является погрешность, связанная с теплообменом боковых поверхностей образца. Обычно ее влияние уменьшается путем создания адиабатических условий на боковых поверхностях образца в результате изоляции с помощью теплоизоляционных материалов или отражающих экранов. В первом случае теплообмен является в основном кондуктивным, а во втором — лучистым. Исследование кондуктивного теплообмена на боковых поверхностях для различных конструктивных схем описано, например, в [1, 2], а также рассмотрено в обзоре [3].

В работах [4, 5] была описана конструкция прецизионной установки для измерения теплопроводности твердых материалов в диапазоне значений $1 \rightarrow 20$ Вт/м. К при температурах до 1100 К. В этих работах рассматривался общий случай смешанного, т. е. лучисто-кондуктивного теплообмена и были приведены расчетно-экспериментальные оценки возможных систематических погрешностей. Влияние отвода тепла с боковых поверхностей оценивалось экспериментально. Измерения проводились при различном давлении гелия в системе ($4 \cdot 10^3$, $8 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^5$ Па), тем самым измерялась теплопроводность изолирующего материала, а следовательно, и условия теплообмена. Поскольку разброс экспериментальных данных не превышал случайной погрешности метода, то обнаружить систематическую погрешность не удалось.

В настоящей работе поставлена и аналитически решена в достаточно общем виде задача о погрешности, связанной с боковым теплообменом, для систем экранно-кондуктивной изоляции, подобных описанной в [4, 5]. На рис. 1, а представлена модель системы образец—изоляция. Образец отделен от внешней среды системой из пяти экранов и изолирующей засыпкой.

Определение температурного поля образца и поправки на боковой теплообмен производится в два этапа. Сначала решается задача о распределении температур в системе коаксиальных экранов (R_1, R_2, \dots, R_n), окруженных снаружи фоновым нагревателем, а с внутренней стороны (R_n) граничащих с изоляционной засыпкой (рис. 1, б). Полученное распределение температур на внутреннем экране служит граничным условием решаемой на втором этапе двумерной задачи о распределении температур в системе образец—засыпка (рис. 1, а). В результате решения второй задачи получается выражение для поправки на боковой теплообмен.

Задача о распределении температуры в экранах

Конструкция измерительного блока и схемы автоматического регулирования обеспечивают для системы экранов выполнение следующих граничных условий

$$\begin{aligned} T_i(x)|_{x=0} &= T_0, \\ T_i(x)|_{x=H} &= T_1. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $T_i(x)$ — температура i -го экрана в точках с координатой x .

Выделим кольцевой элемент i -го экрана ($i = 1, 2, 3, 4$) и составим для него дифференциальное уравнение баланса тепла. В стационарных условиях поток энергии должен быть равен нулю, что позволяет записать

$$\begin{aligned} 2\pi R_i \delta \lambda \frac{\partial^2 T_i(x)}{\partial x^2} dx - 4\pi R_i dx \varepsilon \sigma T_i^4(x) - \\ - 2\pi R_i dx \frac{\lambda_{He}}{R_{i-1} - R_i} S_{i,i-1} - \\ - 2\pi R_i dx \frac{\lambda_{He}}{R_i - R_{i+1}} S_{i,i+1} + \\ + I_{i-1,i} + I_{i,i} + I_{i,i+1} = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $S_{ij} = T_i(x) - \frac{1}{H} \int_0^H T_j(\xi) d\xi$.

Первый член этого уравнения определяет количество теплоты, которое подводится теплопроводностью вдоль по экрану к элементу экрана радиу-

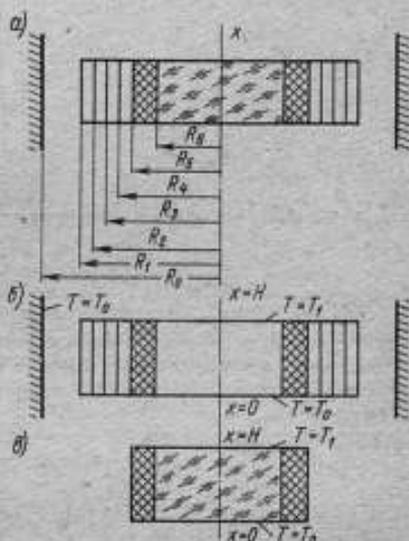


Рис. 1. Модель системы

сом R и высотой dx при толщине экрана δ (здесь λ — теплопроводность материала экрана). Второй член уравнения определяет потери тепла излучением с поверхности выделенного элемента, ε — степень черноты материала экрана, $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4$ — постоянная Стефана—Больцмана. Третий и четвертый члены уравнения выражают потери тепла с поверхности экрана за счет теплообмена теплопроводностью через прослойку гелия с предыдущим и последующим экранами (для первого экрана в качестве предыдущего выступает фоновый нагреватель, имеющий постоянную температуру T_0). Члены уравнения $I_{i-1,i}$, $I_{i,i}$ и $I_{i,i+1}$ определяют количество теплоты, поступающее на элемент i -го экрана от предыдущего, от элементов внутренней поверхности i -го экрана и от следующего экрана соответственно. Для этих членов уравнения из геометрических соображений получены следующие выражения интегрального вида

$$I_{i,i} = 2\pi \sigma dx \int_0^H K_{i,i}(x, \xi) T_i^4(\xi) d\xi, \quad (3)$$

где

$$K_{l,i} = 2R_i^4 \int_0^{\psi_{rp,l,i}} \frac{(1 - \cos \psi)^2 d\psi}{[(x - \xi)^2 + 2R_i^2(1 - \cos \psi)]^2}; \quad (4)$$

$$I_{l-1,i} = 2\epsilon\sigma dx \int_0^H K_{l-1,i}(x, \xi) T_{l-1}^4(\xi) d\xi; \quad (5)$$

где

$$K_{l-1,i} = 2R_{l-1}R_i \int_0^{\psi_{rp,l-1,i}} \frac{(R_{l-1} - R_i \cos \psi)(R_{l-1} \cos \psi - R_i)}{[(x - \xi)^2 + R_{l-1}^2 + R_i^2 - 2R_{l-1}R_i \cos \psi]^2} d\psi; \quad (6)$$

$$I_{l,i+1} = 2\epsilon\sigma dx \int_0^H K_{l,i+1}(x, \xi) T_{l+1}^4(\xi) d\xi. \quad (7)$$

где

$$K_{l,i+1} = 2R_iR_{i+1} \int_0^{\psi_{rp,l,i+1}} \frac{(R_i \cos \psi - R_{i+1})(R_i - R_{i+1} \cos \psi)}{[(x - \xi)^2 + R_{i+1}^2 + R_i^2 - 2R_iR_{i+1} \cos \psi]^2} d\psi. \quad (8)$$

Пятый экран, граничащий с изоляционной засыпкой, находится в условиях, отличных от условий работы всех остальных экранов. В предположении, что распределение температур на внешней границе образца линейно, поток тепла, поступающий к элементам экрана со стороны испытуемого образца через теплоизоляционную засыпку, выразим формулой цилиндрического слоя. Тогда баланс тепла для элемента пятого экрана будет иметь вид

$$2\pi R_5 \delta \lambda \frac{\partial^2 T_5(x)}{\partial x^2} dx - 2\pi R_5 \epsilon \sigma T_5^4(x) dx - 2\pi R_5 \delta x \frac{\lambda_{H_2}}{R_4 - R_5} S_{24} - \frac{2\pi \lambda_3 dx}{\ln \frac{R_5}{R_6}} W + I_{45} = 0, \quad (9)$$

где $W = \left[T_5(x) - \left(\frac{T_1 - T_0}{H} x + T_0 \right) \right]$; λ_3 — теплопроводность засыпки.

Введем новую переменную $\theta(x) = T(x) - T_0$. В условиях эксперимента во всех практически случаях $\theta(x)/T_0 < 0,03$. Это позволяет провести линеаризацию полученных уравнений. Дважды интегрируя систему линеаризованных дифференциальных уравнений по x , получим систему интегральных уравнений, постоянные интегрирования при этом определяются из граничных условий (1)

$$\theta_1(x) - \int_0^H \theta_1(\xi) P_1 d\xi + B \int_0^H \theta_2(\xi) Q_{21} d\xi = \frac{T_1 - T_0}{H} x;$$

$$\theta_2(x) - \int_0^H \theta_2(\xi) P_2 d\xi + B \int_0^H \theta_1(\xi) Q_{11} d\xi + B \int_0^H \theta_3(\xi) Q_{22} d\xi = \frac{T_1 - T_0}{H} x;$$

$$\theta_3(x) - \int_0^H \theta_3(\xi) P_3 d\xi + B \int_0^H \theta_2(\xi) Q_{32} d\xi + B \int_0^H \theta_4(\xi) Q_{43} d\xi = \frac{T_1 - T_3}{H} x;$$

$$\theta_4(x) - \int_0^H \theta_4(\xi) P_4 d\xi + B \int_0^H \theta_3(\xi) Q_{34} d\xi + B \int_0^H \theta_2(\xi) Q_{24} d\xi = \frac{T_1 - T_0}{H} x;$$

$$\theta_0(x) - A_1 \int_0^H \varphi(x, \xi) \theta_0(\xi) d\xi + B \int_0^H \theta_4(\xi) Q_{40} d\xi = \frac{T_1 - T_0}{H} x + F(x),$$

где

$$P_i = A\varphi(x, \xi) - \frac{B\xi(x-H)}{2\sqrt{2}H} Y_i(\xi) - \frac{B}{2\sqrt{2}} U_i(x, \xi);$$

$$Q_{ij} = R_i N_j(x, \xi) + \frac{Cx(x-H)}{2};$$

$$\varphi(x, \xi) = K(x, \xi) - \frac{x}{H}(H - \xi);$$

$$K(x, \xi) = \begin{cases} x - \xi & \xi < x; \\ 0 & \xi > x; \end{cases}$$

$$Y_i(\xi) = \int_0^{2\psi_{rp_i}} (1 - \cos \psi)^{\frac{1}{2}} \operatorname{arctg} \frac{\xi}{b_i} d\psi;$$

$$b_i = R_i \sqrt{2(1 - \cos \psi)};$$

$$U_i(x, \xi) = \int_0^{2\psi_{rp_i}} (1 - \cos \psi)^{\frac{1}{2}} \left[(x - \xi) \operatorname{arctg} \frac{x - \xi}{b_i} - \frac{x(H - \xi)}{H} \operatorname{arctg} \frac{H - \xi}{b_i} \right] d\psi;$$

$$b_i'^2 = R_i^2 + R_{i+1}^2 - 2R_i R_{i+1} \cos \psi; \quad (11)$$

$$N_i(x, \xi) = \int_0^{\psi_{rp_i}} \frac{(R_i - R_{i+1} \cos \psi)(R_i \cos \psi - R_{i+1})}{b_i'^2} \left[(x - \xi) \operatorname{arctg} \frac{x - \xi}{b_i} - \frac{\xi(H - x)}{H} \operatorname{arctg} \frac{\xi}{b_i} - \frac{x(H - \xi)}{H} \operatorname{arctg} \frac{H - \xi}{b_i} \right] d\psi;$$

$$C = \frac{n\lambda H_0}{4\sigma\Delta T_0^3 H}; \quad \Delta = R_i - R_{i+1};$$

$$F(x) = \frac{D(T_1 - T_0)H}{6}x - \frac{D(T_1 - T_0)}{6H}x^3;$$

$$A = \frac{8\epsilon\sigma T_0^3}{\delta\lambda} = \frac{2\lambda_{H\epsilon}}{\Delta}; \quad B = \frac{4\epsilon\sigma T_0^3}{\pi\delta\lambda};$$

$$A_1 = \frac{4\pi\epsilon\sigma T_0^3 + \frac{\lambda_{H\epsilon}}{\Delta} + \frac{\lambda_3}{R_3 \ln\left(\frac{R_2}{R_0}\right)}}{\delta\lambda};$$

$$D = \frac{\lambda_3}{R_0\delta\lambda \ln\left(\frac{R_2}{R_0}\right)};$$

Система интегральных уравнений (10) решалась численно с помощью ЭВМ М-222. С этой целью производилась замена интегральных членов уравнений по квадратурной формуле Гаусса [3]. Полученная после преобразования система специального вида, содержащая при записи в матричной форме, помимо элементов главной диагонали, только наддиагональные и поддиагональные элементы, позволила применить для ее решения метод прогонки в матричной форме [4]. В результате решения был получен набор функций $f_1(x)$, $f_2(x)$, ..., $f_b(x)$, представляющих собой распределение температур по соответствующим экранам.

Задача о распределении температуры в системе образец—теплоизоляционная засыпка

Модель системы приведена на рис. 1, *в*. Для описания ее температурного поля удобно воспользоваться дифференциальным уравнением Лапласа в цилиндрических координатах

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial t}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} &= 0; \\ \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} &= 0; \end{aligned} \quad (12)$$

$$t = t(x, r); \quad \theta = \theta(x, r),$$

где $t(x, r)$ и $\theta(x, r)$ — температуры образца и засыпки в точках с координатами x и r .

Система уравнений (12) решалась при следующих граничных условиях

$$\begin{aligned} t|_{x=H} &= T_1; \quad t|_{x=0} = 0; \\ \theta|_{x=H} &= T_1; \quad \theta|_{x=0} = 0; \\ \theta|_{r=R_2} &= f(x); \\ t|_{r=R_1} &= \theta|_{r=R_1}; \\ -\lambda_1 \frac{\partial t}{\partial r} \Big|_{r=R_1} &= -\lambda_2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=R_1}; \\ \frac{\partial t}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь λ_1 и λ_2 — теплопроводности образца и засмки соответственно; $f(x)$ — задается решением задачи об экранах.

Решение системы (12) было получено методом конечных интегральных преобразований (методом Гринберга).

Для интересующего нас распределения температур в испытуемом образце получено

$$t(r, x) = \frac{T_1}{H} x - \frac{\varepsilon}{R_1} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{Y_k + \frac{T_1 H}{\pi k} \sqrt{\frac{2}{H}} (-1)^k}{G_k} \right] \sqrt{\frac{2}{H}} \times \\ \times I_0(\mu_k r) \sin\left(\frac{\pi k}{H} x\right), \quad (14)$$

где

$$Y_k = \int_0^H f(x) \sqrt{\frac{2}{H}} \sin\left(\frac{\pi k}{H} x\right) dx;$$

$$G_k = \mu_k \{ (1 - \varepsilon) I_0(\mu_k R_1) I_1(\mu_k R_1) K_0(\mu_k R_2) - I_0(\mu_k R_2) \times \\ \times [I_1(\mu_k R_1) K_0(\mu_k R_1) + \varepsilon I_0(\mu_k R_1) K_1(\mu_k R_1)] \}; \quad (15) \\ \varepsilon = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}; \quad \mu_k = \frac{\pi k}{H};$$

$I(\mu_k r)$, $K(\mu_k r)$ — модифицированные функции Бесселя и Ханкеля.

Усредненное значение теплового потока \bar{q} на входе в испытуемый образец, измеряемое в эксперименте, определяется соотношением

$$\bar{q} = -\frac{\lambda_1}{R_1} \int_0^{R_1} \frac{\partial t(r, x)}{\partial r} \Big|_{x=H} dr. \quad (16)$$

* Подставляя (14) и (16), получим

$$\bar{q} = -\frac{\lambda_1 T_1}{R_1} + \frac{\varepsilon \lambda_1}{R_1^2} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\sqrt{\frac{2}{H}} \cdot \frac{\pi k}{H} (-1)^k Y_k + \frac{2T_1}{H}}{G_k} \right] \times \\ \times \int_0^{R_1} I_0(\mu_k r) dr. \quad (17)$$

Преобразуем полученное выражение

$$\frac{\bar{q} H}{T_1} = -\lambda_1 + \lambda_1 \Psi, \quad (18)$$

где

$$\Psi = \frac{\varepsilon}{R_1^2} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\sqrt{\frac{2}{H}} \cdot \frac{\pi k}{T_1} (-1)^k Y_k + 2}{G_k} \right] \int_0^{R_1} I_0(\mu_k r) dr \quad (19)$$

— искомая поправка на боковой теплообмен.

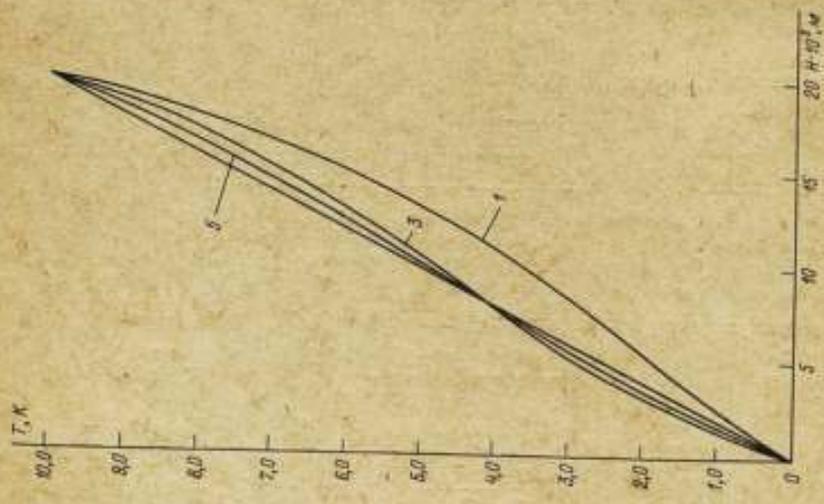


Рис. 2. Распределение температур по экранам: $T = 370$ К; $\Delta T = 10$ К; 1, 3, 5 — номера экранов

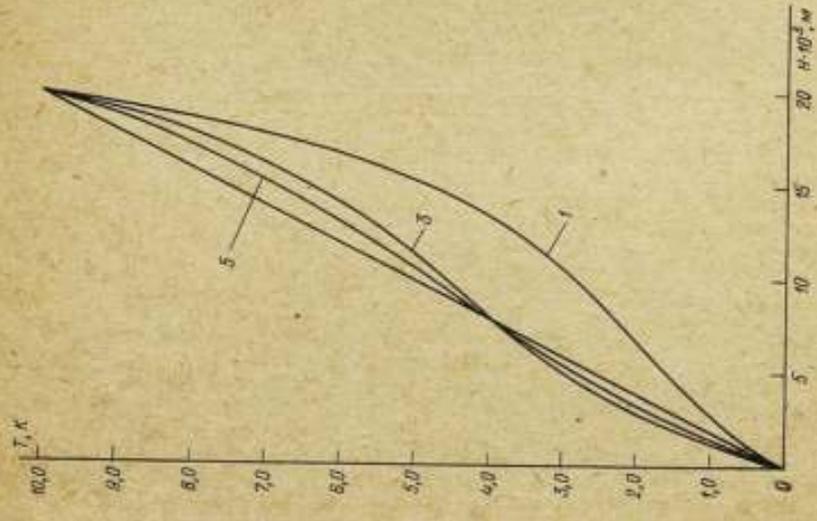


Рис. 3. Распределение температур по экранам: $T = 1070$ К; $\Delta T = 20$ К; 1, 3, 5 — номера экранов

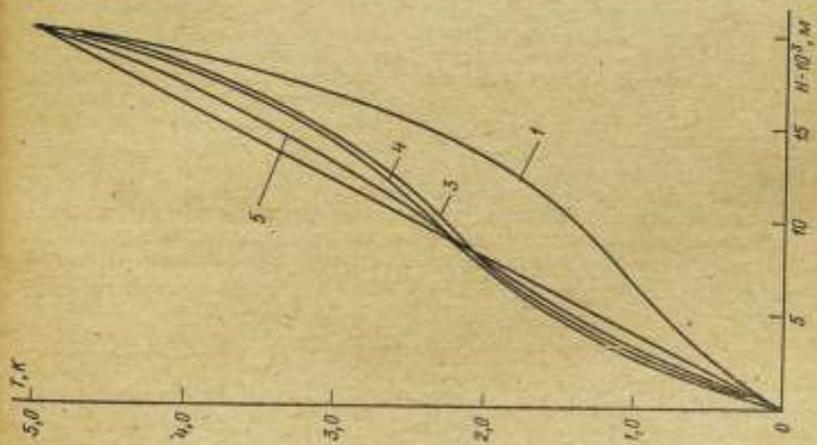


Рис. 4. Распределение температур по экранам: $T = 1070$ К; $\Delta T = 5$ К; 1, 3, 4, 5 — номера экранов

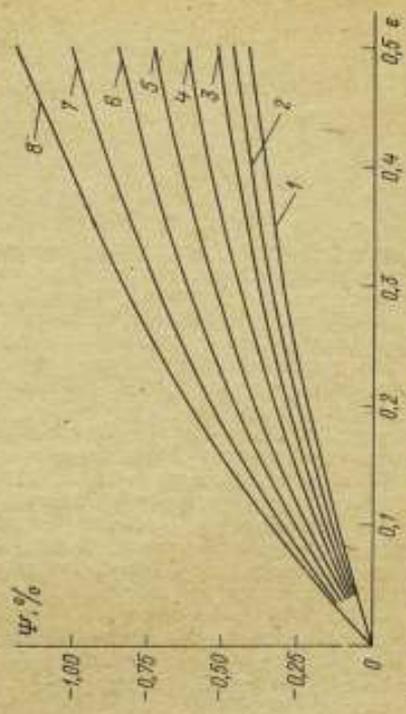


Рис. 5. Поправка на боковой теплообмен ψ как функция параметра ϵ и средней температуры опыта, равной 1 — 370; 2 — 470; 3 — 570; 4 — 670; 5 — 770; 6 — 870; 7 — 970 и 8 — 1070 К

Учитывая, что измеряемая в эксперименте теплопроводность образца

$$\lambda_{\text{изм}} = - \frac{\bar{q}H}{T_1},$$

из (18) получим окончательно

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_{\text{изм}}}{1 - \psi}.$$

Результаты расчетов

Численное решение системы уравнений (10) проводилось во всем диапазоне изменения входных параметров задачи. Теплофизические свойства конструкционных материалов, теплопроводность и степень черноты брались из [5]. Для оценки точности решения рассчитывались распределения температур по экранам при различном числе узлов m в квадратурной формуле. Результаты расчетов показали, что различия между решениями при $m = 17$ и $m = 8$ составляют не более 0,1%. Это позволило выполнить основной объем расчетов при $m = 8$.

На рис. 2 и 3 в качестве примера приведены распределения температур по экранам при перепаде температур на образце $T = 10$ К и температурах опыта 370 и 1070 К соответственно. Распределение температур на экранах 2, 3 и 4 столь близки, что показать их на графиках раздельно затруднительно. Поэтому на рисунках представлены распределения температур по экранам 1, 3 и 5. Как и следовало ожидать, распределение температур максимально отклоняется от линейного на первом (внешнем) экране. На пятом (внутреннем) экране это отклонение минимально. При температуре 370 К максимальное отклонение для внутреннего экрана составляет величину порядка 0,2 К и, увеличиваясь с ростом средней температуры опыта, при температуре 1070 К достигает 0,6 К. Градиент температур в направлении теплового потока уменьшается, некоторое увеличение градиента в нижней части экранов и наличие перегиба в температурном распределении обусловлено притоком тепла от более горячих верхних участков. На рис. 4 приведено распределение температур по экранам при $T = 1070$ К и перепаде температур в 5 К. Отклонение распределения температур от линейного с уменьшением перепада также уменьшается. Расчетные распределения температур на экране 5 являлись входными данными второй задачи. Распределение задавалось в табличной форме. На рис. 5 приведены результаты расчета поправки на боковой теплообмен ψ как функции соотношения ϵ теплопроводностей теплоизоляционной засыпки и образца при различных средних температурах опыта.

В выражение (19) входит относительное температурное распределение по экрану $f(x_i)/T$. Проследив алгоритм решения системы (10), можно увидеть, что относительное распределение, а следовательно, и значения поправки ψ не зависят от перепада температур по высоте образца. Строго показать это в рамках статьи не представляется возможным.

С увеличением средней температуры опыта интенсифицируется теплообмен излучением через систему экранов. Искажения температуры экрана при этом возрастают и приводят к росту поправки. В опытах значения параметра ϵ изменялись от 0,015 до 0,33. Поправка ψ при этом варьировалась в пределах 0,02—0,9%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laubitz M. J. Thermal and electrical properties of ARMCO iron at high temperatures. — «Canad. Journ. of Phys.» 1960, N 7, p. 887—907.
2. Кайданова А. В., Кайданов А. И. Расчет аксиальных потерь при измерении теплопроводности твердых материалов — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 111 (171), М., Изд-во стандартов, 1969, с. 103—109.

3. Сергеев О. А., Чечельницкий А. З. Стационарные сравнительные методы измерения теплопроводности твердых материалов — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 111 (171), М., Изд-во стандартов, 1969, с. 16—25.

4. Чечельницкий А. З. О теплопроводности плавленого кварца в интервале температур 350—1150 К. — «Теплофизика высоких температур», 1972, № 2, с. 285—289.

5. Сергеев О. А., Чечельницкий А. З. Прецизионная установка для измерения теплопроводности твердых материалов в диапазоне значений 1—20 Вт/м·К при температуре от 300 до 1100 К — «Труды метрологических институтов СССР», М., Изд-во стандартов, вып. 155 (215), 1974, с. 5—14.

6. Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики, М., «Наука», 1966, 664 с.

7. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем, М., «Наука», 1971, 552 с.

8. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов, М., Атомиздат, 1968, 484 с.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.628.2.088/089

*В. Г. Хлюстов, Ю. Р. Чашкин,
А. Т. Силин*

Хабаровский филиал ВНИИФТРИ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА С КОНТЕЙНЕРАМИ, ОБЪЕМОМ 3 И 0,1 СМ³

Адиабатический калориметр является одним из наиболее распространенных приборов для измерения истинной теплоемкости твердых тел в области средних и низких температур.

Существует множество конструкций адиабатических калориметров с контейнерами объемом более 10 см³ [1]. Однако часто возникает необходимость в точных калориметрических исследованиях образцов, которые по тем или иным причинам не могут быть получены в значительных количествах. С уменьшением теплоемкости исследуемых образцов возрастает влияние на точность измерения потеря тепла за счет излучения (особенно при температурах выше 150 К) и через коммуникации (подводящие провода, подвесы и т. д.). Существенно увеличивается и вклад теплового эквивалента контейнера. Требования к точности измерения температуры остаются такими же, как и в калориметрах большого объема. Отказ от контейнера [2] может привести к возникновению значительных температурных градиентов, различных для образцов с различной теплопроводностью и температуропроводностью, а следовательно, и к появлению неучитываемых систематических погрешностей.

В некоторых приборах для уменьшения влияния собственной теплоемкости преобразователя температуры вместо стандартных платиновых термометров сопротивления (типа ТСРП) используются либо терморезисторы [2, 3], либо самодельные малогабаритные термометры [4—7]. Такая замена приводит к заметному возрастанию погрешности определения температуры и, соответственно, теплоемкости.

При размещении стандартного термометра сопротивления внутри контейнера с веществом [8, 9] существенно ограничиваются возможности уменьшения размеров контейнера. В калориметрах [10, 11] термометр (типа ТСРП) вынесен за пределы контейнера. Это позволяет исключить вклад собственной теплоемкости термометра в теплоемкость контейнера, устранить влияние выделяемой в нем мощности, а также снять ограничения, накладыва-

ваемые габаритами термометра. Однако при этом возникает необходимость сравнения температур термометра и контейнера с помощью чувствительного и стабильного нуль-индикатора. При наличии регулируемого блока с преобразователем температуры [10] задается некоторая разность температур между следящим экраном и контейнером (или блоком с преобразователем температуры), обеспечивающая необходимый уровень теплообмена. Эта разность может быть довольно значительной и тогда она приводит к нарушению адиабатических условий работы калориметра [11].

При размещении преобразователя температуры на следящем экране отпадает необходимость в регулируемом блоке (он совмещен с экраном). Равенство температур следящего экрана и контейнера является обязательным условием адиабатизации.

В настоящей работе приведены результаты дальнейших метрологических исследований калориметра, предложенного в [11]. Конструкция и назначение большинства элементов калориметрического устройства аналогичны описанным в [11]. Некоторые изменения внесены в электрическую часть схемы и конструкцию контейнера. Напряжение на нагревателе контейнера и образцовой катушке сопротивления в цепи нагрева измеряются потенциометром Р-309, время нагрева — секундомером СП-16, напряжение в цепи преобразователя температуры ТСПН-2А — потенциометром Р-348. Замена ручного регулирования температурных режимов автоматическим существенно повысила качество терморегулирования. Система автоматического регулирования построена по блочному принципу [12] на базе фотокомпенсационных усилителей Ф-116/Г и электрических корректирующих приборов КПИ-Т2 (КПИ-ТД).

Исследования проводились с контейнерами объемом 3 и 0,1 см³. Первый контейнер представляет собой медный посеребренный стакан диаметром $d = 16$ мм, высотой 18 мм и толщиной стенок 0,1 мм. Нагреватель из эмалированного константана диаметром 0,1 мм с сопротивлением $R = 100$ Ом бифилярно наклеен на внутреннюю поверхность контейнера. При введении и удалении образца крышка отделяется без потери припоя. Второй контейнер состоит из двух медных цилиндров диаметром 3,5 и 4 мм, высотой 9 мм и толщиной стенок 0,1 мм. Нагреватель из изолированного константана с $d = 0,05$ мм и $R = 100$ Ом бифилярно проклеен между стенками цилиндров.

В первом случае для улучшения теплового контакта контейнера с образцом использовалось небольшое количество вакуумной смазки, на теплоемкость которой вводилась поправка. Во втором — образец плотно вставлен в контейнер. Конструкция следящих экранов аналогична [11], но с другими размерами: для первого контейнера $d = 28$ мм, $h = 45$ мм, для второго соответственно 18 и 45 мм. Индикатором разности температур служат батареи медь-константановых термопар. В первом варианте батареи из пяти термопар равномерно наклеены на наружной поверхности контейнера и внутренней поверхности следящего экрана. При демонтаже термопары отделяются от контейнера. Во втором варианте использовалась батарея из трех термопар, приклеенных постоянно у выхода токовых и потенциальных проводов нагревателя из контейнера и в месте касания их следящего экрана.

Теплоемкость рассчитывалась по соответствующим соотношениям с учетом поправок на температурный ход. Измерения проводились перекрывающимися сериями, в каждой из которых конечный температурный ход предыдущего нагрева являлся началом последующего. Ширина калориметрической ступени во всех измерениях была 1—3 К.

Калориметры градуировались в области температур 70—300 К, результаты обрабатывались графическим сглаживанием. Отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой не превосходит 0,13% для первого калориметра и 0,3% для второго во всей области температур. Тепловой эквивалент первого калориметра изменялся от 0,633 (73 К) до 1,356 Дж/К (275 К), а второго соответственно от 0,0427 до 0,0972 Дж/К. Повторные определения теплового эквивалента калориметров, проведенные после исследования образцов, показали некоторое несовпадение с первоначальной градуировкой: ~ 0,25% для первого и ~ 0,15% для второго калориметра. В первом случае

это связано с изменением в процессе ремонта контейнера массы некоторых частей калориметра. Жесткий монтаж второго контейнера позволил значительно уменьшить соответствующие погрешности.

С целью проверки методики были проведены измерения теплоемкости корунда (лейкосафир высшего качества, ГОСТ 9618—61), полученного из ВНИИМ. Наиболее надежными данными по тепловым свойствам корунда считаются [13] и [14], с которыми и сравнивались результаты проводимых исследований.

В первом калориметре определялась теплоемкость образца массой $m_1 = 6,574$ г в области температур 75—275 К, а во втором — двух образцов с массами $m_2 = 0,316$ г и $m_3 = 0,1094$ г в интервале 75—300 К и 75—290 К соответственно.

Теплоемкость первого образца составляла 36% теплового значения калориметра с веществом при 75 К и 78% при 275 К, а для второго и третьего образцов соответственно 29 и 12%, 70 и 45%.

Экспериментальные значения удельной теплоемкости корунда обрабатывались методом наименьших квадратов на ЭВМ М—222.

На рис. 1 приведена случайная погрешность определения теплоемкости корунда в одном цикле измерений. Наблюдаемые отклонения от сглаженной кривой

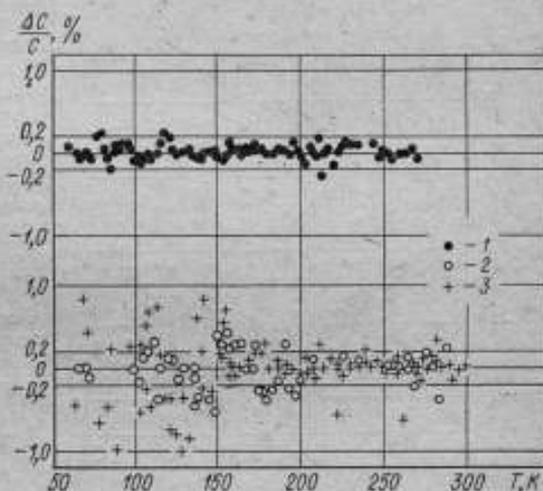


Рис. 1. Отклонение значений удельной теплоемкости корунда от сглаженной кривой для образцов массой

1 — 6,57, 2 — 0,1094 и 3 — 0,316 г

для первого образца не превосходят $\pm 0,2\%$ во всей области температур. Для второго и третьего образцов разброс лежит в пределах $\pm 0,5\%$ в интервале 150—300 К и увеличивается до $\pm 1\%$ ниже 140 К.

Случайная погрешность определения удельной теплоемкости обуславливается здесь не только чувствительностью схем измерения температуры и выделенной в нагревателе контейнера энергией, но и стабильностью поддержания разности температур между адиабатизирующим экраном и контейнером. Погрешности измерения выделенной в нагревателе контейнера энергии и определения температуры термометром составляют соответственно 0,02 и 0,03%. Изменение разности температур между адиабатизирующим экраном и контейнером, вызванное дрейфом элементов системы терморегулирования, вносит погрешности как в определение изменения температуры калориметра за время нагрева, так и в определение подведенного к калориметру количества тепла. Дрейф системы регулирования, в первую очередь, связан с дрейфом нуля преусилителя (паспортный дрейф Ф—116/1 составляет 0,08 мкВ за 30 мин.) Расчеты показывают, что погрешность определения изменения температуры калориметра за время нагрева, обусловленная дрейфом нуля преусилителя, в зависимости от области температур составляет 10^{-3} — $4 \cdot 10^{-4}$ К для первого и $1,6 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-4}$ К для второго калориметров.

Изменение разности температур между экраном и контейнером для первого калориметра практически не влияет на точность определения подведенной к нему энергии (соответствующая погрешность менее 0,01%). Однако во втором калориметре погрешность заметно возрастает из-за малости энергии нагрева. При температуре 75 К она составляет 0,1—0,2% от подведенной к калориметру энергии, уменьшаясь при повышении температуры до 0,02—0,03%.

Относительная погрешность определения теплоемкости заполненного контейнера входит в погрешность определения удельной теплоемкости с весом, равным соотношению теплоемкости заполненного контейнера к теплоемкости вещества. С учетом этого предельная погрешность определения удельной теплоемкости первого образца в зависимости от области температур составляет 0,3—0,1%, а для второго и третьего 1,5—0,2%, что хорошо согласуется с результатами измерений.

Результаты сравнения сглаженных значений удельной теплоемкости корунда с данными работы [14] показаны на рис. 2. Для первого образца

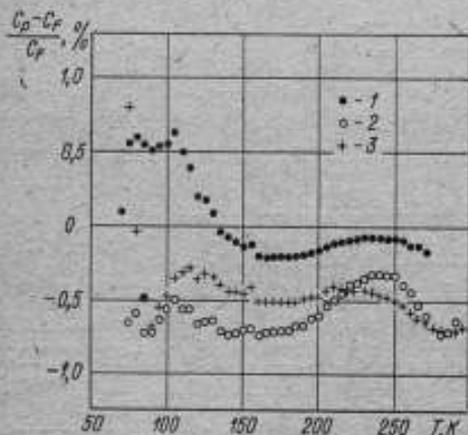


Рис. 2. Сравнение сглаженных значений удельной теплоемкости корунда с данными работы [14] для образцов массой

1 — 6,574, 2 — 0,1094 и 3 — 0,316 г

для первой кривой, ниже 120 К связано с изменением теплового эквивалента калориметра в процессе перемонтажа, а также с неточностью поправки на теплоемкость вакуумной смазки, используемой для улучшения теплового контакта образца с контейнером. При 75 К систематическое расхождение может достигать 0,95%, при 100 К — 0,5% и становится менее 0,2% выше 150 К.

Для второго и третьего образцов отклонение выше 150 К вызвано притоком тепла через открытые торцы контейнера в период нагрева. Причиной этого может служить недостаточно хороший контакт образца с контейнером. При более низких температурах возрастает влияние погрешности, связанной с аппроксимацией теплового эквивалента калориметра, а также с изменением теплового эквивалента в результате перезарядки контейнера. Необходимо отметить, что применение более чувствительных термпар (например, золото + 1,9% кобальта — хромель) и более чувствительных и стабильных преусилителей (Ф—118, Ф—128/1) в схеме, которая регулирует разность температур следящего экрана и контейнера, позволит значительно снизить погрешность определения теплоемкости, особенно для образцов менее 1 г.

Таким образом, схема калориметра с преобразователем температуры, вынесенным на следящий экран, обеспечивает необходимую точность определения удельной теплоемкости веществ с массой от десятых долей до нескольких граммов. Для этого можно использовать любую адиабатическую калориметрическую установку при незначительных изменениях конструкции следящего экрана и контейнера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Низкотемпературная калориметрия. Пер. с англ. Под ред. С. А. Улыбина, М., «Мир», 1971, 264 с.
2. Камиллов И. К., Шахмаев Г. М. Вакуумный адиабатический калориметр для измерения теплоемкости образцов малого размера. — «Научные сообщения по естественным и техническим наукам». Изд. Дагестанского университета, 1968, вып. 2, с. 22—26.
3. Mainard R., Kleinclauss J., Fousse H. Calorimetre adiabatique a temperature variable et a surfaces d'echanges spheriques. — «Rev. phys. appl.», 1950, N 6, p. 823—828.
4. Westrum E. F., Hatcher J. V., Osborne D. W. Microcalorimeter for studies of small samples. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 419—425.
5. Соколов В. А., Шарпатая Г. А. Калориметр малого объема для определения теплоемкости при низких температурах. Теплоемкость хлористого калия. — «Журнал неорганической химии», 1964, вып. 7, т. IX, с. 1542—1545.
6. Воронель А. В., Гарбер С. Р., Мамницкий В. М., Щехочихина В. В. Разработка методики калориметрических измерений на малых количествах веществ в интервале температур 14—300 К «Труды метрологических институтов СССР», вып. 92 (152), М., Изд-во стандартов 1967, с. 66—85.
7. Колесов В. П., Лушников В. Н. Микрокалориметр для определения частоты веществ. — «Журнал физической химии», 1968, вып. 4, т. XIII, с. 1046—1049.
8. Пауков И. Е., Анишин В. Ф., Анисимов М. П. Вакуумный адиабатический калориметр объемом 2,5 см³ для термодинамических исследований веществ в интервале 12—320 К — «Журнал физической химии», 1972, вып. 3, т. XVI, с. 778—781.
9. Горбунов В. Е., Палкин В. А. Низкотемпературный микрокалориметр. — «Журнал физической химии», вып. 6, 1975 с., 1625—1629.
10. Воронель А. В., Воронов В. П., Гарбер С. Р., и др. Термодинамические исследования вблизи точек фазовых переходов — «Физика твердого тела и термодинамика», Изд. СО АН СССР, 1971, с. 81—105.
11. Хлюстов В. Г., Чашкин Ю. Р., Шавандри А. М. Низкотемпературный адиабатический микрокалориметр для измерения теплоемкости твердых тел. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, с. 111—115.
12. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 129 (189), М., Изд-во стандартов, 1971, с. 199—227.
13. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., Изд-во стандартов, 1972, 154 с.
14. Furukawa G. T., Douglas T. V., McCoskey R. E., Ginnings D. C. Thermal properties of aluminium oxide from 0° to 1200° K. — «J. of research of the NBS», 1956, N 2, p. 67—73.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.21.081.7.082.17

*Б. А. Савченко, В. М. Лупанос,
В. А. Жданович, Ю. Р. Чашкин*

Хабаровский филиал ВНИИФТРИ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ОДНООСНОМ НАГРУЖЕНИИ

Значение коэффициента теплопроводности твердых тел определяется механическим состоянием вещества — степенью совершенства структуры, величиной внутренних напряжений и т. д. [1]. Дефекты и напряжения могут возникать при получении материала, его обработке, хранении и эксплуа-

талин, а также в результате воздействия прижимных устройств при измерении коэффициента теплопроводности. Однако влияние последнего фактора учитывается далеко не всегда, что не позволяет сопоставлять результаты различных исследований одного и того же материала.

Большое значение имеет учет воздействия прижимных устройств при исследовании стандартных образцов, образцовых мер и, в особенности, рабочих эталонов единицы теплопроводности. Так, например, коэффициент теплопроводности рекомендуемого [2] в качестве стандартного образца железа «Армко» при гелиевых температурах для отожженного и неотожженного образца отличается на 10%. Коэффициент теплопроводности органического стекла (стандартный образец теплопроводности № 187—72) изменяется на 140% при его вытяжке на 375% [3]. На практике, конечно, аттестованный стандартный образец не может быть подвергнут столь значительным деформациям. Однако в приборах для измерений теплопроводности применяются специальные прижимные устройства для уменьшения контактного сопротивления на границах образца.

Хотя развиваемые ими усилия невелики (от 10—30 до 250—350 Н/см²), тем не менее для отдельных материалов они составляют большую долю от предела упругости материала. Данные работы

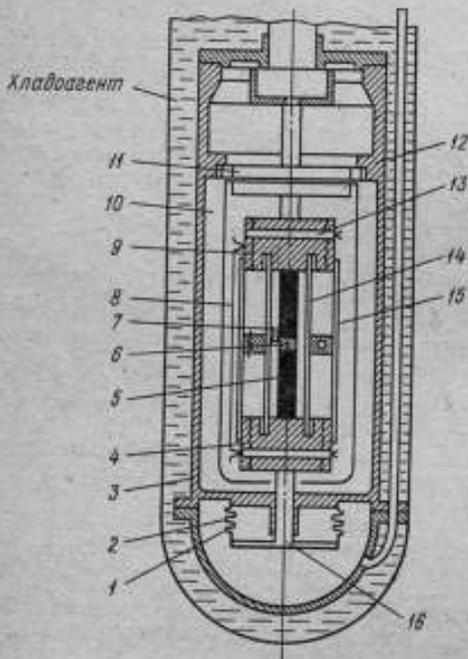


Рис. 1. Устройство для измерения теплопроводности при одноосном сжатии

[4] свидетельствуют о том, что в упругой зоне теплопроводность материала может изменяться до нескольких десятков процентов. Следовательно, механическое состояние стандартного образца, а также развиваемое прижимным устройством усилие необходимо строго нормировать, чтобы не внести дополнительную погрешность при проверке средств измерений. Для высших ступеней поверочной схемы, когда допустимые пределы погрешности малы, этот источник погрешности может оказаться определяющим, особенно в области низких температур, где существенно возрастает роль фоновой компоненты теплопроводности, наиболее чувствительной к различным дефектам.

С целью изучения влияния напряжений было разработано устройство для измерения теплопроводности твердых тел непосредственно в процессе осевого нагружения вплоть до пластических деформаций.

Рабочая ячейка (рис. 1) измерительного устройства состоит из двух камер — высокого давления 1 и вакуумной 3, разделенных сильфоном 2. В вакуумной камере между верхним 9 и нижним 4 блоками располагается образец 5. На середину образца наматывается нагреватель 6. Образец окружен двумя радиационными экранами: внешним 15 и внутренним 14. Между ними на одном уровне с нагревателем образца располагается нагреватель экранов. Для уменьшения тепловых потерь в результате излучения от экранов применяется термостатирующая ширма 10. К сильфону припаян шток 16, кото-

рый верхним концом упирается в нижний блок. Верхний блок крепится к фланцу 11. При нагружении образца фланец упирается в кольцо 12 вакуумной камеры. Между нагревателем радиационных экранов и нагревателем образца помещена четырехспайная дифференциальная термопара 7, а между верхним и нижним блоками — восьмиспайная термопара 8. Принцип работы устройства аналогичен описанному в [5]. Поддержание нулевой разности температур между нагревателями экрана и образца, а также между блоками позволяет достигнуть распределения температуры по высоте экранов, аналогичного распределению по образцу, что значительно снижает потери тепла за счет излучения.

Измерение теплопроводности производится в условиях стационарного теплового потока. Абсолютная температура измеряется платиновым термометром сопротивления 13, а разность температур — двумя дифференциальными медь-константовыми термопарами, расположенными по обе стороны нагревателя образца.

Нагружение образца производится путем подачи газообразного гелия в камеру высокого давления. Давление газа передается на сильфон и через жестко связанный с ним шток — на образец. Максимальное напряжение на образце составляет 15000 Н/см^2 .

Расчетная предельная случайная погрешность измерения теплопроводности равна 5%. Наибольший вклад в погрешность вносят неточность измерений расстояния между спаями термопар и чувствительности термопар.

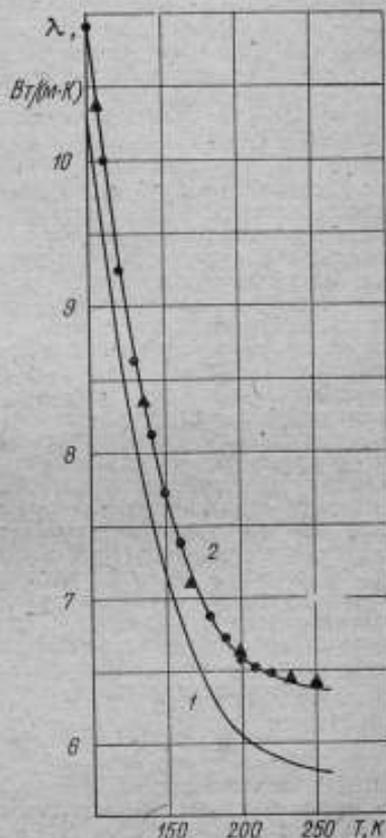


Рис. 2. Теплопроводность висмута ВИ—1. Сплошные кривые для отожженного образца при механическом напряжении, равном

1 — 30 и 2 — 910 Н/см^2 ; Δ — отожженный образец при механическом напряжении 30 Н/см^2 после предварительного нагружения до предела упругости; \circ — неотожженный образец в ненагруженном состоянии

При многократном измерении теплопроводности в одной точке без перемонтажа образца предельная случайная погрешность составляет 0,015%. Экспериментальная оценка погрешности измерений показала, что среднеквадратическое отклонение для группы рядов измерений не превышает 2,4%, а для многократных измерений — 0,01%. Изменением расстояния между спаями термопар, вызванным деформацией образца, при расчете теплопроводности можно пренебречь, так как при напряжении, равном пределу упругости, ошибка не превышает 0,03%.

С помощью разработанного устройства была измерена теплопроводность графита марки МПГ и неотожженного и отожженного образцов из сплава АМг—5. Установлено, что теплопроводность этих материалов возрастает на 10% при увеличении нагрузки в пределах упругой деформации. Теплопроводность неотожженного образца АМг—5 оказалась выше, чем у отожжен-

ного. Кроме того, чувствительность к нагрузке у отожженного образца гораздо больше. Так, при температурах от 80 до 180 К для неотожженного образца она равна $1,4 \cdot 10^{-8}$, а для отожженного $6,0 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{м}^2}{\text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{Н}}$. Более тща-

тельно изучался висмут ВИ-1 как перспективный материал для приготовления стандартных образцов теплопроводности. Висмут этой марки имеет теплопроводность от 11 до 6 Вт/м·К в диапазоне температур 90—300 К. Измерения теплопроводности в температурном интервале от 100 до 250 К проводились на отожженных образцах при нагрузках: 30, 520, 650, 780, 910, 1040, 1170 Н/см². Определенный при механических измерениях предел упругости этого материала составил 1000 Н/см². Выбранная минимальная нагрузка обеспечивала достаточно надежный тепловой контакт образца с блоками 4 и 9.

После механической обработки образец висмута был подвергнут отжигу при температуре 210° С в атмосфере гелия в течение 12 ч. Результаты измерений при нагрузках 30 и 90 Н/см² представлены на рис. 2 (сплошные линии). В этом интервале теплопроводность с ростом нагрузки увеличивается. С дальнейшим увеличением напряжения теплопроводность практически не изменяется. Повторные измерения при минимальной нагрузке показали, что после полной нагрузки образца его теплопроводность не вернулась к начальному значению, а осталась на уровне, соответствующем предельным нагрузкам. Это свидетельствует о том, что даже в упругой зоне с приближением к пределу упругости в образце происходят структурные изменения, практически полностью устраняющие эффект отжига. С целью проверки этого положения была измерена теплопроводность неотожженного образца на аттестованной поверочной установке высшей точности. Результаты практически совпали с результатами для отожженного образца при нагрузке от 910 Н/см².

Отличие от нуля значения производной чувствительности теплопроводности к нагрузке при постоянной температуре для образца АМг-5 объясняется, по-видимому, тем, что предельные нагрузки, либо время их воздействия были недостаточны для релаксации процесса нагартовки образца. Вероятно, имеет значение и режим отжига.

Физическая интерпретация полученных результатов представляется пока затруднительной. Однако совершенно очевидно, что при метрологических исследованиях и поверке средств измерений теплопроводности необходимо учитывать влияние указанных факторов. Возможно, что в качестве мер теплопроводности более перспективно использовать образцы с большим количеством дефектов (содержащие примеси, предварительно нагартованные и т. д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masami Kusunoki, Hideji Susuki. Lattice Thermal conductivity of deformed copper-aluminium alloy crystals at low temperatures.— «J. of the Phys. Soc. of Japan», 1969, N 4, p. 932—938.
2. Hust J. G., Powell R. L., Weitzel D. H. Thermal conductivity standard reference materials from 4 to 300 K. Armco iron: including apparatus description and error analysis.— «J. of res. of the NBS», 1970, N 5, p. 673—690.
3. Eiermann K. Wärmeleitung von Kunststoffen и Alhändigkeit von Structur, Temperatur und Vorgeschichte. — «Kunststoffe», 1961, B. 51, s. 104—109.
4. Leyarovski E. J., Vassilev P. G. On the transport of heat and charge in a polycrystalline duraluminium deformed at 77 K.— «Phys. letters», 1970, N 7, p. 503—505.
5. Чашкин Ю. Р., Жданович В. А., Подрезов В. П. Устройство для определения теплопроводности твердых тел. Авт. свид. № 290211.— «Открытие. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки», 1971, № 2, с. 104.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

КОМПАРИРОВАНИЕ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Увеличение потребности в стандартных образцах (СО) теплофизических свойств веществ объясняется широким применением их в экспериментальной технике как основных элементов («эталон») в методах сравнительных измерений [1], а также использованием их при поверке и градуировке теплофизических установок и приборов. Сложность, длительность, высокая стоимость и малая производительность измерений, выполняемых на государственных первичных эталонах [2, 3], не позволяют непосредственно аттестовать СО с их помощью. В связи с этим во ВНИИМ принята методика, по которой с помощью первичных эталонов исследуется одна партия вещества (рабочий эталон), а другие партии того же вещества сравниваются с рабочими эталонами по значениям измеряемой теплофизической величины и тем самым аттестуются в качестве образцовых мер — СО. Безусловно, такое сравнение может осуществляться с высокой точностью на приборах-компараторах, конструкция которых максимально учитывает преимущества, которые дает близость значений всех теплофизических свойств эталонного и аттестуемых образцов.

Настоящая работа была проведена с целью выяснения возможности применения для компарирования приборов типа «Лямбда» [4]. В режиме технических измерений теплопроводности приборы этого типа обеспечивают погрешность 5%. Для оценки их точности в режиме компарирования была измерена теплопроводность трех образцов марки ЛК5 (пирекс), один из которых (№ 1) являлся рабочим эталоном, а два других (№ 2 и 3) принадлежали различным партиям, подвергаемым аттестации. Всего было выполнено $m = 4$ ряда измерений, в каждом из которых теплопроводность одного и того же образца измерялась $n = 11$ раз при полном повторении всей измерительной и подготовительной процедуры (установка образца, устранение контактных сопротивлений, установление стационарного состояния и т. п.). Образцы подвергались исследованию в такой последовательности: № 1, 2, 3, 1. Повторение ряда измерений для рабочего эталона (образец № 1) позволило учесть возможные изменения показаний прибора и внести соответствующие поправки.

В результате получены следующие средние значения рядов измерений $\bar{\lambda}_i$ и средних квадратических отклонений результатов $S_i(\bar{\lambda}_i)$ для каждого из четырех рядов измерений i , Вт/(м·К): $\bar{\lambda}_1 = 1,178$; $S_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$; $\bar{\lambda}_2 = 1,169$; $S_2 = 4,9 \cdot 10^{-3}$; $\bar{\lambda}_3 = 1,175$; $S_3 = 2,8 \cdot 10^{-3}$; $\bar{\lambda}_4 = 1,177$; $S_4 = 3,8 \cdot 10^{-3}$.

При статистическом анализе результатов однородность рассматриваемой группы рядов проверялась [5] из соотношения

$$\frac{|\bar{\lambda}_i - \bar{\lambda}| \sqrt{m(N-2)}}{\sqrt{\frac{N-m}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{\lambda}_i - \bar{\lambda})^2 - m(\bar{\lambda}_i - \bar{\lambda})^2}} < 2,6,$$

где $N = \sum_{i=1}^m n_i$. Оказалось, что для образца № 2 левая часть соотношения больше 2,6, т. е. этот ряд измерений систематически расходится с тремя другими рядами. После исключения его получаем среднее взвешенное оставшихся рядов $\bar{\lambda} = 1,176$ Вт/(м·К) и предельную погрешность при довери-

тельной вероятности 0,95, равную 0,002 Вт/(м К), т. е. ~ 0,2%. Последняя цифра характеризует возможности прибора как компаратора.

На практике чаще всего достаточно принять в качестве критерия оценки качества стандартных образцов погрешность 1%. Тогда все исследованные образцы, имеющие теплопроводность λ_l в интервале $\pm 1\%$ от номинального значения, которое в данном случае составляет 1,1178 Вт/(м·К) [5], следует признать пригодными для применения в качестве СО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев О. А., Чечельницкий А. З. Стационарные методы измерения теплопроводности твердых материалов.— «Труды метрологических институтов СССР», вып. 111 (171), М., Изд-во стандартов, 1969, с. 16—25.
2. Френкель И. М., Сергеев О. А. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел.— «Измерительная техника», 1965, № 4, с. 18—22.
3. Татарашвили Д. А., Сергеев О. А., Чистяков Ю. А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых тел.— «Измерительная техника», 1975, № 4, с. 22—24.
4. Сергеев О. А., Филатов Л. И., Френкель И. М. Прибор «Лямбда» с непосредственным отсчетом значений теплопроводности.— «Измерительная техника», 1971, № 7, с. 17—22.
5. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений М., Изд-во стандартов, 1972, 154 с.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

III. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.21.082.79

Е. Н. Безрукова, А. А. Мень

ВНИИМ

О РАДИАЦИОННОЙ КОМПОНЕНТЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Существенную роль при измерении теплопроводности материалов, частично поглощающих тепловую радиацию (полупрозрачных сред), при средних и высоких температурах играет лучистая составляющая теплопереноса. Определение этой составляющей потребовало разработки специальных методов измерений тепло- и температуропроводности таких материалов. Так, был создан метод * вычисления истинной теплопроводности λ по измеренному (эффективному) значению $\lambda_{эфф}$.

$$\lambda_{эфф} = \frac{QH}{\Delta T} \quad (1)$$

где ΔT — перепад температур на образце толщиной H ; Q — полный поток энергии, которая в установившемся (стационарном) режиме передается через образец от нагревателя к холодильнику. В основе этого метода лежит соотношение

$$\lambda = \lambda_{эфф} \varphi_m(N, \tau_0, R) \quad (2)$$

Здесь $\varphi_m(N, \tau_0, R)$ — универсальная функция трех параметров: оптической толщины слоя $\tau_0 = kH$, коэффициентов отражения границ R и величины $N = 8 \pi^2 \sigma T^3 / \bar{k} \bar{\lambda}$, определяющей соотношение кондуктивной и радиационной составляющих теплопереноса (σ — постоянная Стефана, n — показатель преломления среды). Равенство (2) может применяться в том случае, когда полупрозрачное вещество допускает использование усредненных по спектру значений k , n и R . Функция φ_m не имеет аналитического выражения. Она находится в результате решения линейного интегрального уравнения

$$\varphi(\tau) = \frac{\tau}{\tau_0} - N\varphi(\tau_0)F(\tau) - N \int_0^{\tau_0} \varphi(\tau')K(\tau, \tau')d\tau' \quad (3)$$

как граничное значение искомой функции

$$\varphi(\tau_0) = \varphi_m.$$

* Мень А. А. Теоретические аспекты определения теплопроводности полупрозрачных веществ. I. «Теплофизика высоких температур», 1973, № 2, с. 290—296.

Другие функции, входящие в (3), определяются равенствами*

$$F(\tau) = \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} (1-R) \sin \varphi \cos^2 \varphi \left[R \exp\left(-\frac{\tau_0 + \tau}{\cos \varphi}\right) + \exp\left(-\frac{\tau_0 - \tau}{\cos \varphi}\right) - (1+R) \exp\left(-\frac{\tau_0}{\cos \varphi}\right) \right] \left[1 - R^2 \exp\left(-\frac{2\tau_0}{\cos \varphi}\right) \right]^{-1} d\varphi; \quad (4)$$

$$K(\tau, \tau') = E_3 |\tau - \tau'| - E_3(\tau') + \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi \cos \varphi \{ (RE_1 + R^2E_2 + RE_3 + R^2E_4 + RE_5) - (1+R)RE_6 - R^2E_7 \} (1-E_8)^{-1} d\varphi, \quad (5)$$

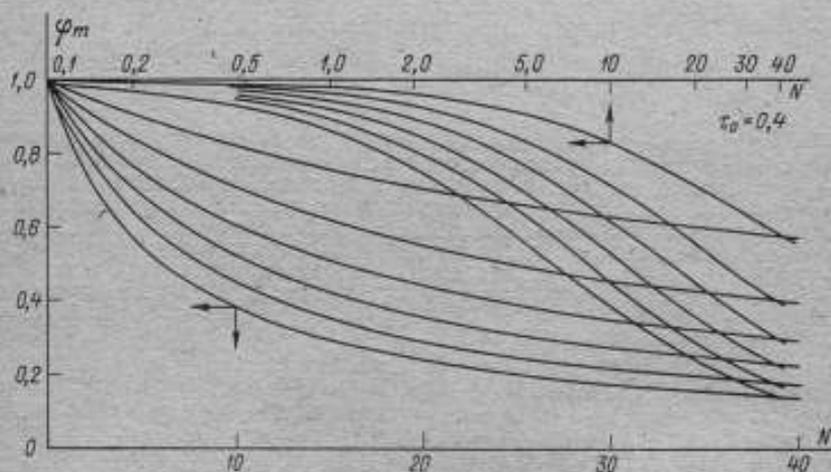


Рис. 1. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 0,4$

где

$$\begin{aligned} E_1 &= \exp\left(-\frac{\tau + \tau'}{\cos \varphi}\right); & E_2 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0 + \tau - \tau'}{\cos \varphi}\right); \\ E_3 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0 - \tau - \tau'}{\cos \varphi}\right); & E_4 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0 - \tau + \tau'}{\cos \varphi}\right); \\ E_5 &= \exp\left(-\frac{\tau'}{\cos \varphi}\right); & E_6 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0 - \tau'}{\cos \varphi}\right); \\ E_7 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0 + \tau'}{\cos \varphi}\right); & E_8 &= \exp\left(-\frac{2\tau_0}{\cos \varphi}\right). \end{aligned}$$

Помимо указанного выше ограничения — неселективности оптических характеристик — единственным условием применимости (2) является выполнение неравенства $\Delta T \ll T$. Отсутствие других физических и математических упрощающих предположений позволяет применять (2) для определения теплопроводности образцов произвольной толщины при любой величине лучистой составляющей. В случае большой радиационной компоненты зависимость

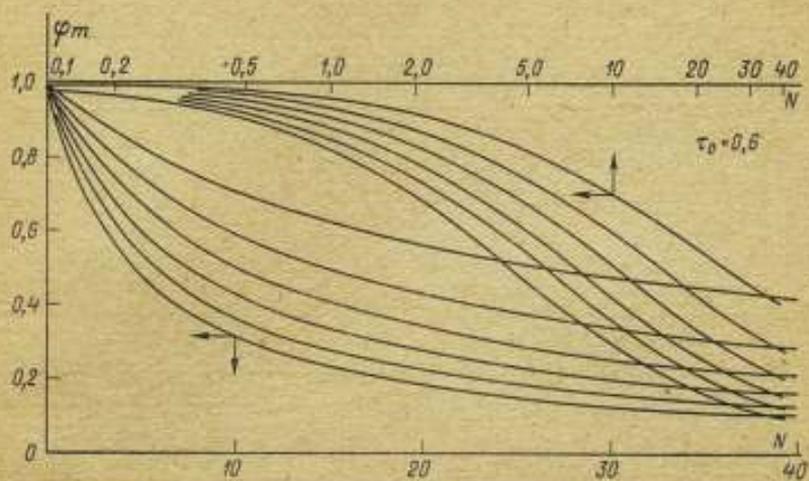


Рис. 2. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 0,6$

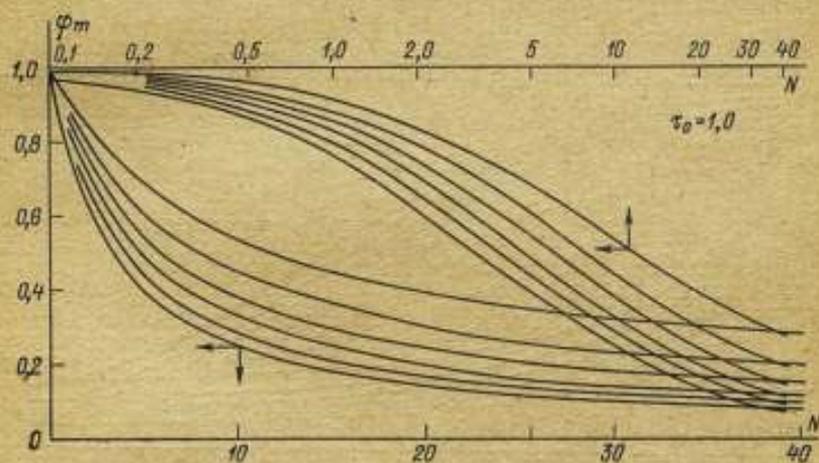


Рис. 3. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 1,0$

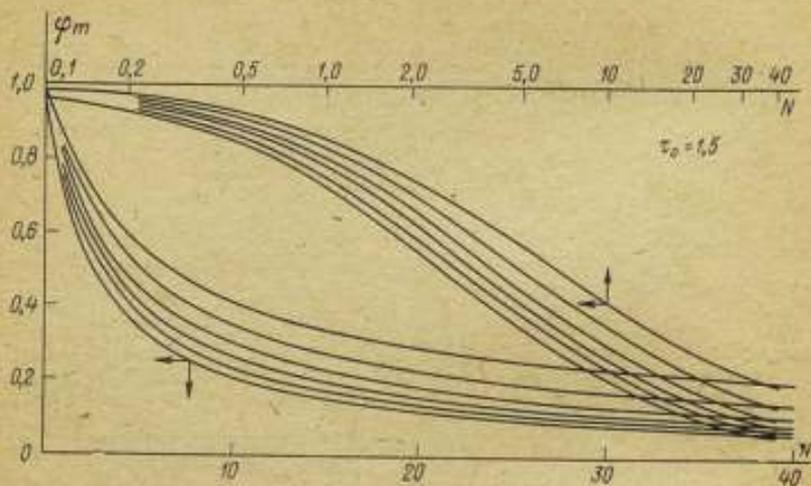


Рис. 4. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 1.5$.

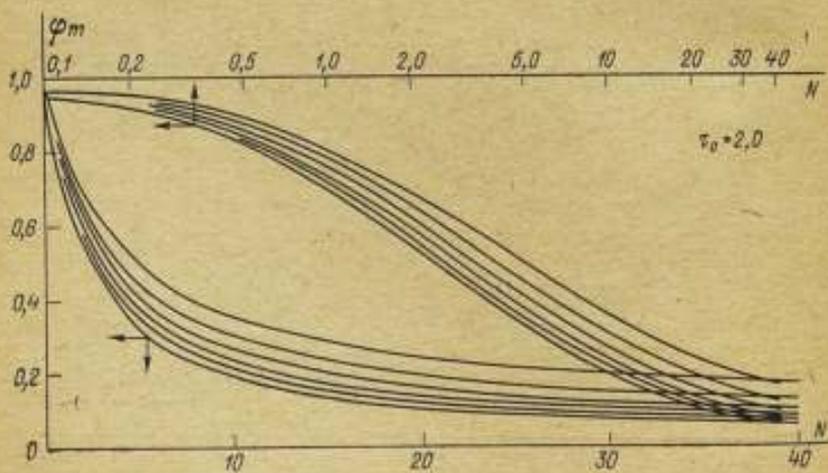


Рис. 5. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 2.0$.

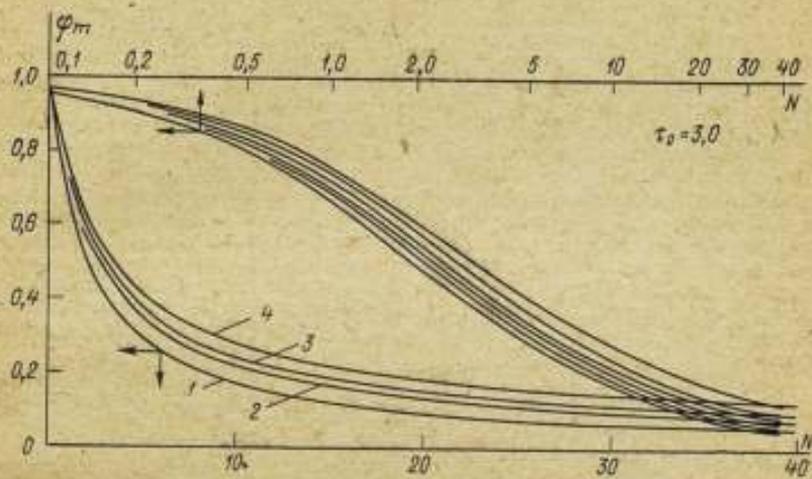


Рис. 6. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 3,0$ и R , равном: 1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 0,8 и 4 — 1,0

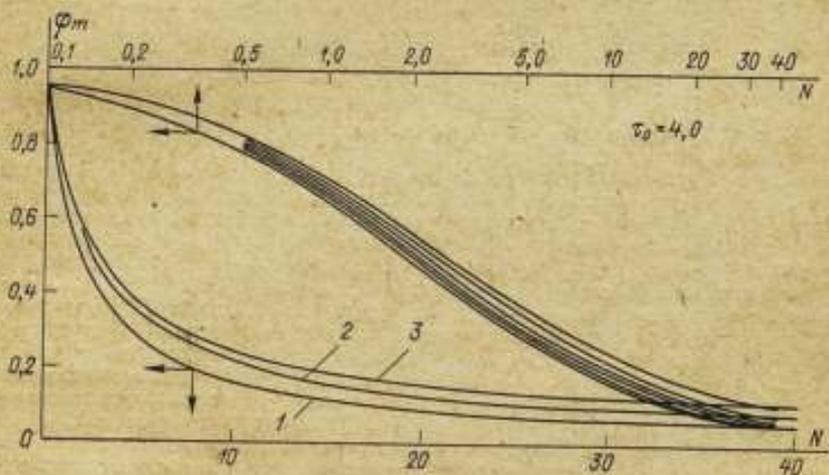


Рис. 7. Функция $\varphi_m(N, R)$ при $\tau_0 = 4,0$ и R , равном: 1 — 0; 2 — 0,8 и 3 — 1,0

$\lambda_{\text{эфф}}$ от искомой величины λ (она входит в параметр N) приводит к итерационному циклу

$$\lambda_i = \lambda_{\text{эфф}} \Phi_m(\lambda_{i-1}), \quad (6)$$

сходимость которого обеспечена (см. сноску на стр. 77)

Очевидно, что эффективность применения описанного алгоритма в практике теплофизического эксперимента обусловлена наличием табличных значений функции Φ_m . В указанной выше работе эта функция приведена только для $\tau_0 = 0,02$ и $\tau_0 = 0,2$, и также $R = 0$ и $R = 0,8$, поэтому были проведены серии расчетов для широкого интервала значений τ_0 , R и N .

Во всех случаях уравнение (3) решалось численно с помощью квадратурных формул на ЭВМ М-222. Использовалась квадратурная формула Маркова с семнадцатью узлами. Значение R варьировалось от 0 до 1 с интервалом 0,2. Величина N менялась от $N_{\text{min}} = 0,1$ до $N_{\text{max}} = 40$, оптическая толщина слоя — от 0,4 до 4,0. Результаты приведены на рис. 1-7 в виде графиков в двух масштабах — равномерном и полулוגарифмическом (при малых значениях N). Каждое семейство кривых состоит из шести линий, соответствующих значениям $R = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и 1,0. Для промежуточных значений R , τ_0 функция Φ_m может быть найдена путем линейной интерполяции.

Полученные данные позволяют использовать функцию Φ_m для определения теплопроводности полупрозрачных веществ практически во всех измерительных схемах, построенных по методу плоского слоя.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 536.21.082.79 : 535.346.1

*И. Е. Зино, Э. А. Тропп,
А. З. Чечельницкий*
вним

КВАЗИОДНОМЕРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СПЛОШНЫХ СТЕРЖНЯХ

В различных разделах механики сплошных сред известны упрощенные уравнения для тонких тел — уравнения теории оболочек, уравнения одномерной теплопроводности и т. п. До недавнего времени сохранялась своего рода независимость этих приближенных уравнений от полных уравнений теории. Хотя из физических соображений ясно, что одномерные (двумерные) теории являются предельными случаями трехмерной теории, не существовало алгоритма, реализующего эту физически очевидную связь. Развитие методов сингулярных возмущений [1], заполнив этот пробел в теории, позволило, с одной стороны, вывести упрощенные уравнения из «первых принципов», а с другой, дало эффективный вычислительный метод, в наиболее простой форме учитывающий основные эффекты, связанные с отличием реальных тонких тел от идеальных стержней и оболочек с равной нулю толщиной. В теории упругости с помощью асимптотического интегрирования трехмерных уравнений построена теория оболочек [2] и стержней с плоской осью [3]. Представляется естественным распространить эти методы и на теорию теплопроводности. Это позволило бы создать единую теорию тепловых напряжений в тонких телах, основанную на общих с асимптотической теорией упругости предпосылках и методах расчета.

Асимптотический вывод одномерных уравнений теплопроводности для тонких тел был впервые проведен Дж. Коуллом [4] для случая теплоизолированной поверхности. В работе [5] было указано, что подобный метод допускает обобщение и на случай граничных условий третьего рода на боковой поверхности, если параметр Био имеет порядок квадрата отношения диаметра

к длине стержня. В частности, в работе [5] методом сингулярных возмущений получено решение стационарной задачи теории теплопроводности для прямого двойного цилиндра.

В настоящей работе метод, примененный в работе [5], распространяется на некоторые новые в геометрическом и теплофизическом отношении случаи. В первом разделе работы решается стационарная задача теории теплопроводности для стержня произвольного (достаточно гладкого) поперечного сечения. Во втором разделе указано, какие изменения в схему расчета надо внести, если параметр Био имеет не второй, а первый порядок малости, т. е. $Bi = 0(\epsilon)$, где ϵ — отношение диаметра к длине стержня. Заметим, что случай $Bi = 0(1)$ рассмотрен А. И. Яковлевым [6], причем аналитически этот случай оказывается весьма близок к первой краевой задаче, асимптотику которой изучал Д. Ю. Панов [7]. Наконец, третий раздел работы содержит асимптотическое решение задачи теории теплопроводности для тонкого стержня с криволинейной осью и примыкает тем самым к работе В. В. Понятовского [3].

1. Рассмотрим задачу стационарной теплопроводности в тонком стержне постоянного поперечного сечения. Пусть L — длина стержня и a — наибольший из диаметров его поперечного сечения с контуром Γ , перпендикулярного оси Z ; будем рассматривать случай, когда $\frac{a}{L} \ll 1$. Предположим, что боковая поверхность стержня обменивается теплом по закону Ньютона со средой постоянной температуры

$$\frac{\partial T}{\partial n} + hT \Big|_{\Gamma} = hT_{\text{ср}}. \quad (1)$$

Для простоты примем, что на торцах стержня поддерживаются заданные распределения температуры

$$T \Big|_{z=0} = T_0 \Phi(X, Y), \quad T \Big|_{z=L} = T_0 \Psi(X, Y), \quad (2)$$

где T_0 — некоторая характерная температура.

Распределение температуры во внутренних точках стержня в предположении постоянства тепловых параметров материала стержня описывается трехмерным уравнением Лапласа

$$\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = 0. \quad (3)$$

Введем следующие безразмерные переменные:

$$x = \frac{X}{a}, \quad y = \frac{Y}{a}, \quad z = \frac{Z}{L}, \quad u = \frac{T - T_{\text{ср}}}{T_0 - T_{\text{ср}}}, \quad (4)$$

и будем строить асимптотическое разложение решения задачи (1) — (3) по малому параметру $\epsilon = \frac{a}{L}$.

В безразмерных переменных (4) эта задача имеет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \epsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0, \quad (0 < z < 1); \quad (5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial n} + Bi \, u \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (Bi = ha); \quad (6)$$

$$u \Big|_{z=0} = \varphi(x, y), \quad u \Big|_{z=1} = \psi(x, y). \quad (7)$$

Задача (5) — (7) представляет собой типичный пример задачи сингулярных возмущений для уравнения в частных производных (5). При $\varepsilon \rightarrow 0$, как обычно в таких случаях, некоторые из граничных условий, в частности, условия по z , не могут быть удовлетворены для предельного уравнения, так что вблизи торцов $z = 0; 1$ появляются пограничные слои.

Предположим теперь, что критерий Био, характеризующий интенсивность теплообмена на боковой поверхности стержня, достаточно мал, а именно:

$$-\frac{\partial u}{\partial n} + Ae^2u \Big|_{\Gamma} = 0. \quad (8)$$

Это предположение позволяет получить в случае $\varepsilon \rightarrow 0$ простое предельное решение, не зависящее от ε и описывающее известное одномерное распределение температур в сплошных стержнях [8].

Будем искать решение задачи (5) — (7) при $\varepsilon \rightarrow 0$ и при фиксированных (x, y, z) в виде «внешнего» асимптотического разложения

$$w(x, y, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^{2k} w_k(x, y, z), \quad (9)$$

которое можно считать пригодным вдали от торцов стержня. Последовательность задач для функций w_k имеет вид

$$\Delta w_0 \equiv \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial w_0}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0; \quad (10)$$

$$\Delta w_1 \equiv \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_1}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 w_0}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = -Aw_0 \Big|_{\Gamma}. \quad (11)$$

Задачи для всех последующих w_k ($k = 2, 3, \dots$) имеют такой же вид, как и задача (11), т. е. сводятся к решению уравнений Пуассона с неоднородными граничными условиями второго рода.

Решением задачи (10) является $w_0 = \bar{w}_0(z)$ — произвольная функция продольной координаты z , подлежащая определению в дальнейшем. Задача (11), как плоская задача Неймана для области S , ограниченной контуром Γ , имеет решение только при выполнении условия разрешимости

$$\iint_{(S)} \Delta w_1 dS = \oint_{(\Gamma)} \frac{\partial w_1}{\partial n} dl, \quad (12)$$

которое в явном виде представляет собой известное уравнение одномерной теории распространения тепла в длинных стержнях [8]

$$\frac{\partial^2 \bar{w}_0}{\partial z^2} - A \frac{\kappa}{S} \bar{w}_0 = 0, \quad (13)$$

где κ — периметр S . Продолжая процесс таким же образом, с помощью соответствующих условий разрешимости $(k+1)$ -го приближения можно найти остальные функции w_k .

Функции w_k , однако, не удовлетворяют граничным условиям (7). Для того чтобы обеспечить выполнение этих условий и одновременно сохранить структуру уравнения (5), введем вблизи торца $z = 0$ «внутренние» переменные

$$\xi_1 = \frac{z}{\varepsilon}, \quad \xi_2 = x, \quad \eta_1 = y. \quad (14)$$

В этом случае пограничный слой вблизи торца стержня, обеспечивающий сращивание при $z = 0$, будет удовлетворять полному уравнению

$$\frac{\partial^2 v^{(1)}}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 v^{(1)}}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2 v^{(1)}}{\partial \zeta_1^2} = 0, \quad (15)$$

решаемому в полубесконечном цилиндре $(\xi_1, \eta_1) \in S, 0 \leq \zeta_1 < \infty$ с условием типа (8) на боковой его поверхности, которое при $\varepsilon \rightarrow 0$ приводит к более простому условию теплоизоляции $\left. \frac{\partial v^{(1)}}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0$. Таким образом, становится

очевидным, что следующий член в разложении пограничного слоя $v^{(1)}(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$ должен иметь порядок $O(\varepsilon^2)$, и, следовательно, это разложение представится в виде

$$v^{(1)} = v_0^{(1)} + \varepsilon^2 v_1^{(1)} + \dots \quad (16)$$

Условие сращивания членов порядка $O(1)$ внутреннего и внешнего разложений при $z = 0$ вместе с условием затухания на бесконечности функции $v^{(1)}$ как функции типа пограничного слоя приводит к следующей задаче для первого члена внутреннего разложения:

$$\Delta v_0^{(1)}(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = 0; \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial v_0^{(1)}}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0, \quad v_0^{(1)}|_{\zeta_1=0} = \bar{w}_0(0) - \varphi(\xi_1, \eta_1) = \varphi^*(\xi_1, \eta_1); \quad (18)$$

$$v_0^{(1)}|_{\zeta_1 \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (19)$$

Решение задачи (17) — (19) можно искать методом разделения переменных в виде

$$v_0^{(1)}(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = e^{-\lambda \zeta_1} R(\xi_1, \eta_1, \lambda), \quad \lambda > 0, \quad (20)$$

причем для функции R получается регулярная задача на собственные значения

$$\frac{\partial^2 R}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 R}{\partial \eta_1^2} + \lambda^2 R = 0, \quad \left. \frac{\partial R}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0 \quad (21)$$

с дискретным спектром $\lambda_0 = 0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ и бесконечной полной системой собственных функций $R_n(\xi_1, \eta_1)$, $(n = 0, 1, 2, \dots)$. Для того чтобы удовлетворить условию (19) затухания функции $v_0^{(1)}$ на бесконечности, необходимо снять задачу (17) — (18) со спектра при $\lambda_0 = 0$. Путем несложных вычислений можно показать, что необходимым и достаточным условием для обеспечения затухания решения задачи (17) — (18) при $\zeta_1 \rightarrow \infty$ является условие ортогональности функции $\varphi^*(\xi_1, \eta_1)$ собственной функции, соответствующей нулевому собственному числу, т. е. условие

$$\int\int_S \varphi^*(\xi_1, \eta_1) R_0(\xi_1, \eta_1) \rho(\xi_1, \eta_1) dS = 0. \quad (22)$$

Это сразу позволяет определить в явном виде функцию $v_0^{(1)}$ и, в свою очередь, выбрать в качестве граничного условия для одномерного распределения температур при $z = 0$ среднее значение

$$\bar{w}_0(0) = \frac{1}{S} \int\int_S \varphi(\xi_1, \eta_1) R_0(\xi_1, \eta_1) \rho(\xi_1, \eta_1) dS. \quad (23)$$

Введя вблизи второго торца внутренние переменные $\zeta_2 = (z-1)/\varepsilon$, $\xi_2 = x$, $\eta_2 = y$ и обеспечив условие сращивания при $z = 1$, можно построить

пограничный слой на другом конце стержня и затем получить аналогичное (23) условие для одномерного потока тепла при $z = 1$. Это позволяет подсчитать в явном виде одномерную температуру $w_0(z)$ и обеспечивает получение полного распределения температуры в стержне с точностью до $O(\epsilon^2)$.

2. Рассмотрим случай, когда суммарная интенсивность теплообмена на боковой поверхности стержня за счет излучения и свободной конвекции оказывается более высокой, а именно: пусть $Bi = 0$ (ϵ).

В этом случае для «рационализации» (по терминологии М. Вай-Дайка [9]) получающихся в результате асимптотической процедуры приближений продольную координату для внешнего разложения у торца $z = 0$ необходимо ввести в виде $z_1 = z/\sqrt{\epsilon}$. Это позволяет получить аналогичное (13) уравнение одномерного приближения, решение которого, как и выше, будет иметь порядок $O(1)$ и которое будет описывать одномерное распределение температуры в интервале $0 \leq z_1 < \infty$ с естественным условием затухания $w_0^{(1)}(\infty) = 0$. При этом следующий член внешнего разложения $w_1^{(1)}(x, y, z_1)$ будет иметь порядок $O(\epsilon)$.

Внешнее разложение $w^{(2)}(x, y, z_2)$ на втором конце стержня можно получить, выбрав продольную координату в виде $z_2 = (z-1)/\sqrt{\epsilon}$. Сращивание внешних и внутренних разложений при $z_1 = 0$ и $z_2 = 0$ позволяет получить недостающие условия у торцов для нулевых приближений $w_0^{(i)}$ ($i = 1, 2$) и построить первые члены асимптотических разложений соответствующих пограничных слоев. При этом пограничные слои появятся уже в приближениях порядка $O(1)$, что указывает на необходимость учета зависимости температуры от поперечной координаты при выбранной интенсивности теплообмена практически во всех сечениях стержня.

3. При анализе геометрических форм различного рода конструкций во многих случаях оказывается, что рассматриваемые конструктивные элементы можно приближенно считать за стержни со слабо изогнутой осью. Предложенная выше теория позволяет получить некоторые количественные оценки и в этом случае.

Рассмотрим тонкий стержень с постоянным поперечным сечением произвольной формы, ось которого представляет собою плоскую кривую MN . Пусть уравнение этой кривой есть $r = r(Z)$, где Z — переменная длина дуги этой кривой, отсчитываемая от некоторой начальной точки.

Согласно формулам Френе имеем

$$\frac{dk}{dZ} = \frac{i}{R}, \quad \frac{di}{dZ} = -\frac{k}{R}, \quad (24)$$

где $i, j, k = dr/dZ$ — орты соответственно главной нормали, бинормали и касательной к MN , а $R = R(Z)$ переменный радиус кривизны кривой MN . Направления ортов i, j выбираются таким образом, чтобы тройка векторов i, j, k образовывала правый триэдр; при этом $R > 0$, если орт i направлен к центру кривизны дуги MN . Положение произвольной точки стержня задается радиусом-вектором

$$R = r(Z) + Xi + Yj, \quad (25)$$

где X, Y — декартовы координаты в плоскости поперечного сечения стержня S , т. е. в плоскости, нормальной к кривой MN . При этом будем также предполагать, что кривая MN проходит через центры тяжести поперечных сечений стержня. Согласно формулам (24) — (25), для квадрата элемента длины в криволинейной системе координат (X, Y, Z) имеем

$$(dR)^2 = dX^2 + dY^2 + \left(1 - \frac{X}{R}\right)^2 dZ^2. \quad (26)$$

Обозначим через l переменную длину дуги контура Γ поперечного сечения стержня, а через n — внешнюю нормаль к этому контуру, которая

одновременно будет внешней нормалью к боковой поверхности стержня. Направления n и Γ образуют с направлением вектора k правую тройку.

В выбранной системе координат (X, Y, Z) стационарное распределение безразмерной температуры в стержне с теплообменом на боковой поверхности будет описываться уравнением Лапласа

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[\left(1 - \frac{X}{R}\right) \frac{\partial u}{\partial X} \right] + \left(1 - \frac{X}{R}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{X}{R}\right)} \frac{\partial u}{\partial Z} \right] = 0 \quad (27)$$

с граничным условием третьего рода

$$\frac{\partial u}{\partial n} + hu \Big|_{\Gamma} = 0. \quad (28)$$

Пусть a — наибольший из диаметров поперечного сечения стержня S ; в этом случае отношение $\varepsilon = \frac{a}{L}$ представляет собою малый параметр задачи. Предположим для определенности, что интенсивность теплообмена на боковой поверхности является величиной порядка ε . Кроме того, будем считать, что радиус кривизны стержня R и длина стержня L являются величинами одного порядка.

Введем безразмерные переменные

$$x = \frac{X}{a}, \quad y = \frac{Y}{a}, \quad z^* = \frac{Z}{L}, \quad \rho = \frac{R}{L}. \quad (29)$$

где $\rho = \rho(z)$ — безразмерный радиус кривизны. В соответствии с указаниями пункта 2 продольную координату для внешнего разложения вблизи каждого из торцов будем вводить по формуле $z = (z^* - z_{\text{тор}})/\sqrt{\varepsilon}$. В координатах (x, y, z) задача для соответствующего внешнего разложения имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 - \frac{\varepsilon x}{\rho}\right) \frac{\partial w}{\partial x} \right] + \left(1 - \frac{\varepsilon x}{\rho}\right) \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{1 - \frac{\varepsilon x}{\rho}} \frac{\partial w}{\partial z} \right] = 0. \quad (30)$$

$$\frac{\partial w}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = -A\varepsilon w \Big|_{\Gamma}. \quad (31)$$

Если искать решение задачи (30) — (31) в виде ряда

$$w = w_0 + \varepsilon w_1 + \varepsilon^2 w_2 + \dots, \quad (32)$$

то, подставив разложение (32) в уравнение (30) и условие (31), можно получить цепочку задач для членов внешнего разложения

$$\frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial w_0}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0; \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_1}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 w_0}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = -A w_0 \Big|_{\Gamma}; \quad (34)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_2}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 w_1}{\partial z^2} - 2 \frac{x}{\rho} \frac{\partial^2 w_0}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial w_1}{\partial x} - \\ - \frac{\partial w_0}{\partial z} \cdot \frac{d}{dz} \left(\frac{x}{\rho} \right), \quad (35) \\ \frac{\partial w_2}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = -A w_1 \Big|_{\Gamma}. \end{aligned} \right\}$$

Решением первой из них будет $w_0 = \bar{w}_0(z)$ — произвольная функция z . Условие разрешимости задачи (34) как плоской задачи Неймана для по-

речного сечения стержня S приводит к обычному уравнению одномерной теории

$$L(\bar{w}_0) \equiv \frac{d^2 \bar{w}_0}{dz^2} - \frac{\gamma}{S} A \bar{w}_0 = 0, \quad (36)$$

где γ — длина контура Γ . Уравнение (36) позволяет сделать вывод о том, что при интенсивности теплообмена порядка $O(\varepsilon)$ нулевое приближение, т. е. приближение порядка $O(1)$ не будет зависеть от радиуса кривизны.

Решение задачи (34) позволяет получить функцию \bar{w}_1 с точностью до произвольного слагаемого вида $\bar{w}_1(z)$, которое находится из условия разрешимости задачи (35). При этом функция $\bar{w}_1(z)$ удовлетворяет неоднородному уравнению типа (36)

$$L(\bar{w}_1) = \frac{1}{S} \oint_{\Gamma} \bar{w}_1^* \left[A + \frac{\cos(\bar{n}, \bar{x})}{\rho(z)} \right] dl - \frac{1}{S} \cdot \frac{d^2}{dz^2} \int_{(S)} \bar{w}_1^* dS, \quad (37)$$

где $\bar{w}_1^* = \bar{w}_1 - \bar{w}_1(z)$ — известная из (34) часть функции \bar{w}_1 . При получении формулы (37) учитывается, что ось стержня проходит через центры тяжести соответствующих поперечных сечений. Таким образом, в рассматриваемом случае зависимость температуры от кривизны стержня во внешнем разложении проявляется лишь в членах порядка $O(\varepsilon)$.

Построение пограничных слоев вблизи торцов проводится с учетом условий на торцах стержня, как это было показано выше.

Следует отметить, что возможности указанного метода не исчерпываются рассмотренными выше случаями. Предложенную в предыдущих пунктах методику можно, например, обобщить для случая, когда площадь поперечного сечения стержня не остается постоянной, а представляет собой достаточно медленно меняющуюся функцию продольной координаты. При этом в нулевом приближении возникает обычная квазиодномерная задача для цилиндра постоянного сечения с теплоизолированной боковой поверхностью, а последующие приближения позволяют учесть эффект кривизны образующей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишик М. И., Люстерник Л. А. Регулярное вырождение и пограничный слой для линейных дифференциальных уравнений с малым параметром. — «Успехи математических наук», 1957, № 5, с. 3—122.
2. Гольдвейзер А. Л. Построение приближенной теории изгиба пластинки методом асимптотического интегрирования уравнений теории упругости. — «Прикладная математика и механика», 1962, вып. 4, с. 668—686.
3. Понятовский В. В. Асимптотическая теория изгиба кривого бруса. — «Исследования по упругости и пластичности», вып. 9, Изд. ЛГУ, 1973, с. 81—93.
4. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике. М., «Мир», 1972, 274 с.
5. Зино И. Е., Соколов Ю. А. Стационарная задача теплопроводности в двойном цилиндре. — «Инженерно-физический журнал», 1974, № 2, с. 339—348.
6. Яковлев А. И. Распределение температуры в активных элементах электромашин. — «Аэродинамика и теплопередача в электрических машинах», 1972, вып. 2, Изд. Харьковского политехнического института, с. 42—48.
7. Панов Д. Ю. Решение краевых задач дифференциальных уравнений в частных производных в длинных и узких областях. — Изв. АН СССР, сер. матем., 1937, № 1, с. 63—78.
8. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967, 599 с. с ил.
9. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М., «Мир», 1967, 310 с. с ил.

Поступила в редакцию 27.1.1976 г.

ОБ ОБОБЩЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БИНАРНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ

Как известно, коэффициенты, связанные с процессами переноса (диффузии, вязкости, теплопроводности и электропроводности), находятся в экспоненциальной зависимости от температуры и выражаются уравнениями общего вида [1, 2]

$$g = Ae^{\frac{\mu}{RT}} \quad (1)$$

где A и μ — постоянные для данного вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Параметры A и μ могут быть исключены из расчетной формулы при наличии для данной группы веществ особой точки. Такой точкой для органических стекол является температура стеклования T_g . Зная физические параметры при этой температуре, можно обобщать экспериментальные данные о коэффициентах переноса.

Для неорганических стекол подобное обобщение было выполнено в работе [3], где представлены многочисленные данные о электропроводности и диффузии бинарных стекол в виде единой прямой, выражающей зависимость логарифма относительного коэффициента переноса от относительной температуры.

В работе [4] была предпринята попытка обобщить экспериментальные данные о теплопроводности многокомпонентных стекол, причем в качестве особой точки была выбрана температура отжига. Это дало возможность представить зависимость относительной теплопроводности от относительной температуры для всех исследованных силикатных стекол одной прямой.

В настоящей работе рассматривается температурная и концентрационная зависимость теплопроводности бинарных щелочных стекол.

Таблица

| Состав стекла, вес % | λ Вт/(м·К) при T | | | | | | | T_g , К [5] | $\mu \lambda$, Дж/моль | λ_g Вт/(м·К) | |
|--|----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------|-------------------------|----------------------|-----------|
| | -50°C | 0°C | 50°C | 100°C | 200°C | 300°C | 400°C | | | Экспериментальная | Расчетная |
| 20 Na ₂ O 80 SiO ₂ | 0,81 | 0,92 | 1,00 | 1,05 | 1,15 | 1,23 | 1,30 | 740 | 6,57 | 1,28 | 1,29 |
| 23,57 Na ₂ O 76,43 SiO ₂ | 0,78 | 0,88 | 0,94 | 1,00 | 1,10 | 1,19 | 1,26 | 729 | 6,45 | 1,24 | 1,22 |
| 26,1 Na ₂ O 73,9 SiO ₂ | 0,80 | 0,96 | 1,02 | 1,08 | 1,18 | 1,28 | 1,37 | 716 | 6,20 | 1,08 | 1,17 |
| 27,34 Na ₂ O 72,66 SiO ₂ | 0,71 | 0,82 | 0,87 | 0,91 | 0,98 | 1,05 | 1,10 | 722 | 6,11 | 1,33 | 1,29 |
| 37,9 Na ₂ O 62,1 SiO ₂ | 0,76 | 0,86 | 0,91 | 0,96 | 1,06 | 1,13 | 1,19 | 702 | 5,74 | 1,18 | 1,19 |
| 58,9 Na ₂ O 43,1 SiO ₂ | 0,72 | 0,81 | 0,86 | 0,89 | 0,96 | 1,00 | 1,02 | 692 | 4,73 | 1,03 | 1,05 |
| 32,72 K ₂ O 67,28 SiO ₂ | 0,58 | 0,67 | 0,72 | 0,76 | 0,85 | 0,91 | 0,93 | 743 | 6,53 | 0,96 | 0,91 |
| 37,37 K ₂ O 62,63 SiO ₂ | 0,58 | 0,65 | 0,70 | 0,73 | 0,81 | 0,86 | 0,87 | 733 | 5,74 | 0,89 | 0,87 |
| 41,09 K ₂ O 58,91 SiO ₂ | 0,56 | 0,65 | 0,69 | 0,73 | 0,81 | 0,87 | 0,90 | 722 | 6,57 | 0,92 | 0,91 |
| 54,5 K ₂ O 45,5 SiO ₂ | 0,50 | 0,59 | 0,65 | 0,70 | 0,79 | 0,86 | 0,94 | 702 | 7,98 | 0,89 | 0,87 |
| 13,79 Li ₂ O 86,21 SiO ₂ | 0,96 | 1,09 | 1,16 | 1,23 | 1,35 | 1,46 | 1,52 | 690 | 6,03 | 1,53 | 1,49 |
| 16,38 Li ₂ O 83,62 SiO ₂ | 0,92 | 1,05 | 1,14 | 1,22 | 1,34 | 1,43 | 1,47 | 685 | 6,66 | 1,40 | 1,41 |

Измерения теплопроводности λ при различных значениях температуры T проводились с помощью $\alpha\lambda$ -калориметра ЛИТМО [5] на образцах бинарных щелочных стекол систем: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Составы образцов стекол и экспериментальные значения теплопроводности приведены в таблице. Весовая концентрация щелочных окислов варьировалась в пределах 13–60%.

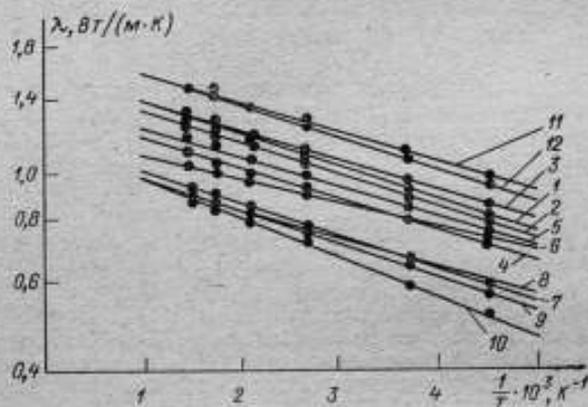


Рис. 1. Изменение теплопроводности бинарных щелочных стекол с температурой: 1, 2, 3 ... 12 — номера образцов

Если предположить, что теплопроводность стекол описывается уравнением (1), то для определения температурной зависимости теплопроводности бинарных щелочных стекол необходимо экспериментальные данные обрабо-

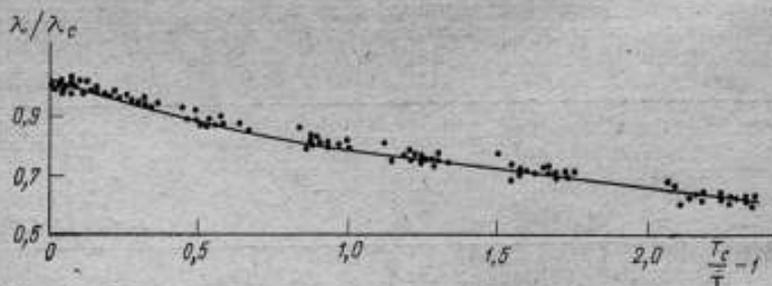


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности стекол при отнесении к параметрам в точке стеклования

тать в форме $\lg \lambda - 1/T$. Как видно из рис. 1, где представлены результаты такой обработки, для бинарных щелочных стекол эта зависимость носит линейный характер, т. е. температурная зависимость теплопроводности действительно описывается уравнением (1).

Энергия активации u для данных стекол определяется графически по углу ϕ наклона прямых к оси абсцисс.

В качестве особой точки [3, 4] была выбрана температура стеклования T_c , экспериментальные данные обрабатывались по формуле

$$\frac{\lambda}{\lambda_c} = f\left(\frac{T_c}{T}\right),$$

где T — текущее значение температуры; λ — теплопроводность стекла при этой температуре; T_c — температура стеклования; λ_c — теплопроводность стекла при температуре стеклования.

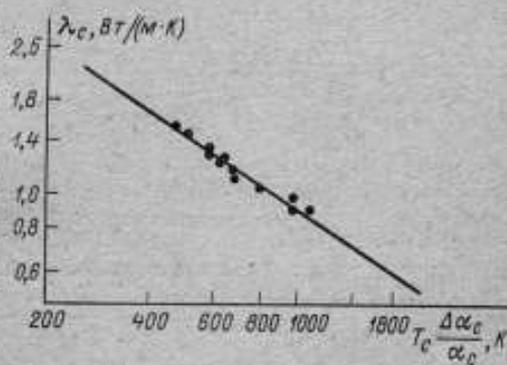
Как видно из рис. 2, все экспериментальные данные хорошо согласуются, разброс точек от осредняющей кривой не превышает погрешности эксперимента. Таким образом, теплопроводность неорганических стекол изменяется с температурой аналогично другим свойствам переноса, рассмотренным в [3].

На рис. 3 в координатах $\lg \lambda_c - \lg\left(T_c \frac{\Delta\alpha_c}{\alpha_c}\right)$ представлена зависимость теплопроводности λ_c от температуры стеклования T_c [3] и линейного расширения исследованных стекол [7]. Аналитическое выражение, устанавливающее их взаимосвязь, имеет вид

$$\lambda_c = \frac{90}{\left(T_c \frac{\Delta\alpha_c}{\alpha_c}\right)^{2/3}}. \quad (2)$$

В таблице приводится теплопроводность изученных стекол при температуре

Рис. 3. Зависимость теплопроводности λ от температуры стеклования T_c и линейного расширения измеренных стекол



стеклования, полученная как экстраполяцией экспериментальных данных в область температуры стеклования, так и расчетом по формуле (2). Как видно, расхождение между этими значениями не превышает погрешности эксперимента.

Результаты проведенных исследований позволяют установить полуэмпирическую зависимость теплопроводности λ бинарных щелочных стекол от температуры T с использованием температуры стеклования T_c и рассчитанной по формуле (2) теплопроводности λ_c при этой температуре.

$$\lambda = \lambda_c \exp\left[\frac{u}{RT_c} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right)\right]. \quad (3)$$

где $\frac{u}{RT_c}$ — величина, постоянная для всей группы исследованных стекол и равная 1,05.

Можно сделать заключение, что параллельно фононному механизму переноса тепла существует перенос тепла согласно активационной теории. В этой связи интересно рассмотреть теплопроводность исследованных стекол с позиций фононного переноса тепла и сравнить с результатами эксперимента. Рассматривая твердое тело как фононный газ, квантовая механика применяет к нему выводы кинетической теории газов [7], согласно которой

$$\lambda \approx c_v \bar{v} l, \quad (4)$$

где c_V — теплоемкость при постоянном объеме; w — средняя скорость распространения колебаний фононов; \bar{l} — средняя длина свободного пробега фононов.

Так как величины, входящие в выражение (4), неизвестны, за исключением скорости распространения ультразвука w , которая определена экспериментально для различных концентраций системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [8], то сравнение экспериментальных и расчетных значений теплопроводности проводилось в относительных величинах. В качестве параметров отнесения выбраны соответствующие параметры для кварцевого стекла. Было сделано два допущения: теплоемкость c_V — величина постоянная, не зависящая от концентрации; внедрение катиона щелочного металла происходит между узлами.

Из уравнения (4) и сделанных допущений следует

$$\frac{\lambda_{\text{ш.с.}}}{\lambda_{\text{к.с.}}} = \frac{w_{\text{ш.с.}}}{w_{\text{к.с.}}} \cdot \frac{\bar{l}_{\text{ш.с.}}}{\bar{l}_{\text{к.с.}}} \quad (5)$$

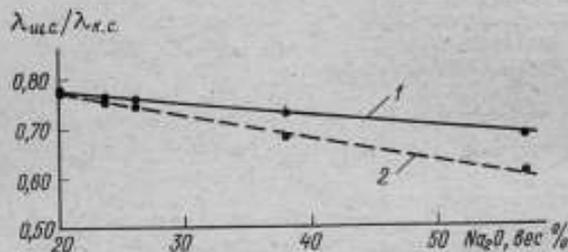


Рис. 4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) концентрационная зависимость теплопроводности щелочного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при $T = 288 \text{ K}$.

Здесь параметры относятся к щелочному и кварцевому стеклу соответственно. Предположение в отношении межмолекулярного расстояния (длины свободного пробега фонона \bar{l}) приводит к тому, что

$$\bar{l}_{\text{ш.с.}} = k \bar{l}_{\text{к.с.}}$$

где $k < 1$, а его значение будет зависеть от характера внедрения катиона. В наиболее простом случае, когда внедрение приводит к уменьшению межмолекулярного расстояния звена вдвое, $k = \left(1 - \frac{\chi}{2}\right)$. Тогда выражение (5) принимает вид

$$\frac{\lambda_{\text{ш.с.}}}{\lambda_{\text{к.с.}}} = \frac{w_{\text{ш.с.}}}{w_{\text{к.с.}}} \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) \quad (6)$$

где χ — концентрация щелочи.

В такой форме были обработаны экспериментальные данные о теплопроводности бинарных щелочных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, теплопроводность кварцевого стекла взята из работы [9]. На рис. 4 для сравнения приводятся расчетные и экспериментальные значения $\frac{\lambda_{\text{ш.с.}}}{\lambda_{\text{к.с.}}}$ для изотермы $T = 288 \text{ K}$ щелочного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Расхождение этих данных достигает 15% при больших концентрациях щелочного металла. Если расхождение

данных при низких концентрациях можно отнести за счет приближенного расчета $\bar{\lambda}$ и при этом предположить наличие совпадения данных в относительных величинах, то увеличение расхождения этих величин с ростом концентрации щелочного металла объясняется возрастающим вкладом активационной составляющей в общую теплопроводность.

Можно заключить, что для неорганических бинарных щелочных стекол характер изменения теплопроводности от температуры подобен температурной зависимости свойств переноса (электропроводность, диффузия) и может быть описан уравнением (1).

Температура стеклования T_g исследованной группы стекол, как и органических стекол, является особой температурной точкой. Существование такой температуры позволило получить полуэмпирическое выражение для расчета температурной зависимости теплопроводности. Отмечено существование, наряду с теплопроводностью по фононной теории, теплопроводности, обусловленной явлениями, связанными с взаимодействием и переносом веществ. Иллюстрацией этого положения служит рис. 4, на котором представлены концентрационная зависимость теплопроводности, рассчитанной по фононной теории переноса тепла, и экспериментальные данные. Как видно из рисунка, вклад в общую теплопроводность, вызванный взаимодействием и переносом веществ, увеличивается с ростом концентрации щелочного оксида в стекле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.—Л., Изд. АН СССР, 1945, 422 с. с ил.
2. Аппен А. А. Химия стекла, М.—Л., «Химия», 1970, 352 с. с ил.
3. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. М.—Л., Стройиздат, 1970, 168 с. с ил.
4. Арутюнов Б. А., Мишустин В. И. Температурная зависимость теплопроводности некоторых оптических стекол в интервале 220—670. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 155 (215), М., Изд-во стандартов, 1974, с. 98—100.
5. Сергеев О. А., Филатов Л. И. Исследование динамического α -калориметра ЛИТМО. — «Труды метрологических институтов СССР», вып. 111 (171), М., Изд-во стандартов, 1969, с. 58—61.
6. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла. М.—Л., «Наука», 1969, 215 с.
7. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М., «Наука», 1965, 366 с. с ил.
8. Гладков А. В. Структура стеклообразующего каркаса и скорость ультразвука. — «Журнал теоретической физики», вып. 4, 1957, с. 682—687.
9. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., Изд-во стандартов, 1972, 154 с.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

УДК 669.112.2.01.536.21.08.096

Э. А. Тропп, А. З. Чечельницкий

ВНИИМ

СТАЦИОНАРНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ОРЕБРЕННОГО ЦИЛИНДРА

Рассмотрим задачу теории теплопроводности для цилиндрического тела, поперечное сечение которого изображено на рис. 1. Задача решается при следующих предположениях: поперечные размеры тела малы по сравнению с его высотой, теплообмен с внешней средой малоплотен, ребра узкие и число

их велико. При таких условиях можно найти приближенное решение задачи с помощью асимптотического интегрирования уравнения теплопроводности [1—4]. Общая схема метода сингулярных возмущений, развитая для цилиндра произвольного поперечного сечения в [4], применима и к данной задаче, но особенности геометрии поперечного сечения позволяют получить приближенное решение по сравнению с общим случаем.

Сформулируем задачу сразу в безразмерных переменных, при этом в уравнении появится малый параметр ϵ , равный отношению радиуса цилиндра a к его высоте l

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial u}{\partial r} + \epsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (1)$$

Теплообмен на различных участках боковой поверхности S характеризуется коэффициентами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, а на верхнем торце — коэффициентом α_4 . Как показано в [3, 4], одномерная аппроксимация достигается при числе Био на боковой поверхности, имеющем порядок ϵ^2 . Приняв это допущение и считая, что интенсивность теплообмена на торце и на боковой поверхности — величины одного порядка, приходим к граничным условиям вида

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = -\epsilon^2 \alpha_i u \Big|_S, \quad i = 1, 2, 3; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=1} = -\epsilon \alpha_4 u \Big|_{z=1}. \quad (3)$$

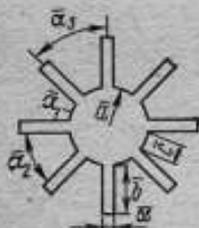


Рис. 1. Поперечное сечение цилиндра и ребер

Температуру на нижнем торце считаем заданной

$$u \Big|_{z=0} = T_0. \quad (4)$$

Решение задачи (1—4) находится в виде ряда по степеням ϵ

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \epsilon^k.$$

Для коэффициентов разложения u_k можно записать цепочку двумерных задач

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial u_k}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 u_k}{\partial \varphi^2} = -\frac{\partial^2 u_{k-2}}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial u_k}{\partial n} \Big|_S = -\alpha_i u_{k-2}. \quad (5)$$

(Здесь и ниже величины с отрицательными индексами считаются равными нулю).

Решение каждой из задач (5) определяется с точностью до произвольной функции z

$$u_k = v_k(r, \varphi, z) + v_k(z).$$

Первые две функции v_k равны нулю; для разрешимости задачи (5) при $k > 2$ необходимо выполнение соотношения

$$\int_{S_i} \left(\frac{d^2 v_{k-2}}{dz^2} + \frac{\partial^2 v_{k-2}}{\partial z^2} \right) r dr d\varphi = \int_{\Gamma} \alpha_i (v_{k-2} + v_{k-2}) r d\varphi$$

(S_2 — поперечное сечение тела, $\Gamma = S(\cdot)S_2$), приводящееся к обыкновенному дифференциальному уравнению относительно v_k

$$(\pi + mbd) \frac{d^2 v_k}{dz^2} - (\alpha_1 c + 2\alpha_2 b + \alpha_3 d) m v_k = \int_{\Gamma} \alpha_1 v_k r d\varphi - \int_{S_2} \frac{\partial^2 v_k}{\partial z^2} r dr d\varphi \equiv v_k. \quad (6)$$

Граничные условия для уравнений (6) получаем, подставляя разложение для v в уравнения (2) и (3), причем при $k > 0$ будем удовлетворять граничным условиям в среднем

$$v_0(0) = T_0, \quad v_k(0) = -\frac{1}{S_2} \int_{S_2} v_k(r, \varphi, 0) r dr d\varphi \equiv f_k, \quad k > 0; \quad (7)$$

$$v_0'(1) = 0, \quad v_k'(0) = -\alpha_4 v_{k-1}(1) - \frac{1}{S_2} \int_{S_2} \frac{\partial v_k}{\partial z} \Big|_{z=1} r dr d\varphi + \frac{\alpha_4}{S_2} \int_{S_2} v_{k-1} r dr d\varphi, \quad (8)$$

Построение эффективного решения задач (5) облегчается, если использовать второе из приведенных выше предположений — большое количество узких ребер. При этом $b, md = D, mc = C$ следует считать величинами нулевого порядка относительно малого параметра $1/m$. В уравнении (6), содержащем большой параметр m , удобно перейти к погранслойной переменной $\zeta = \sqrt{m}z$.

Введя обозначения $\chi^2 = (2\alpha^2 b/\pi + bD)$, $\beta = (\alpha_1 C + \alpha_4 D)/(\pi + bD)$, запишем уравнение (6) в виде

$$\frac{d^2 v_k}{d\zeta^2} - \left(\chi^2 + \frac{\beta}{m} \right) v_k = V_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

Решение задач (5) и (7–9) будем искать в виде рядов по обратным степеням \sqrt{m}

$$v_k = \sum_{l=0}^{\infty} m^{-\frac{l}{2}} v_{k,l}, \quad v_k = \sum_{l=0}^{\infty} v_{k,l} m^{-\frac{l}{2}}$$

Условие разрешимости задачи l -го приближения для $v_{k,l}$ представляет собой дифференциальное уравнение относительно $v_{k,l}$ вида

$$\frac{d^2 v_{k,l}}{d\zeta^2} - \chi^2 v_{k,l} = \beta v_{k,l-1}(\zeta), \quad k, l = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

Функции $V_{k,l}(\zeta)$ определяются с помощью разложения функций V_k в ряд Тейлора в окрестности $z = 0$ и перехода к переменным ζ

$$V_k(z) = \sum_{l=0}^{\infty} V_k^{(l)}(0) \frac{z^l}{l!} = \sum_{l=0}^{\infty} V_k^{(l)}(0) \frac{m^{-\frac{l}{2}} \zeta^l}{l!}; \quad V_{k,l} = V_k^{(l)}(0) \frac{\zeta^l}{l!}$$

Уравнения (10) решаются при граничных условиях

$$v_{k,0}(0) = T_0; \quad v_{k,0}(0) = f_k; \quad v_{k,l}(0) = 0, \quad k > 0, \quad l > 0; \quad (11)$$

$$v_{k,l} \rightarrow 0, \quad \zeta \rightarrow \infty$$

Выпишем решение во втором приближении

$$v_{0,0} + v_{0,1}m^{-\frac{1}{2}} + v_{0,2}m^{-1} = T_0 \left(e^{-\kappa \zeta} - \frac{\beta}{2\kappa m} \zeta e^{-\kappa \zeta} \right). \quad (12)$$

Перейдем к решению задачи (5). Очевидно, что оно должно быть периодическим по φ с периодом $2\pi/m$, так что можно ограничиться рассмотрением задачи в изображенном на рис. 2 секторе 1 и примыкающем к нему ребре 2. При большом числе ребер удобно искать решение отдельно для областей 1 и 2, срачивая их в среднем. Возникающие при этом невязки в граничных условиях на границе цилиндр — ребро нужно компенсировать функциями типа пограничного слоя.

В области 2 перейдем к декартовым координатам x, y , расположив начало их в точке пересечения оси симметрии области с окружностью $r = 1$.

Ограничиваясь первыми приближениями по параметру $m^{-\frac{1}{2}}$, можно не учитывать различие между линией $x = 0$ в выбранной системе декартовых координат и линией $r = 1$, поскольку оно выражается величинами порядка m^{-2} .

Сформулируем задачу для области 2. Из уравнения граничных условий (5) с учетом замены переменных $\zeta = \sqrt{m}z$ получим

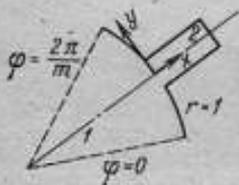


Рис. 2. К решению задачи (5)

$$\frac{\partial^2 v_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_k}{\partial y^2} = -m \frac{\partial^2 v_{k-2}}{\partial z^2}, \quad 0 < x < b, \quad -\frac{D}{2m} < y < \frac{D}{2m}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial x} \Big|_{x=b} = -\alpha_3 v_{k-2}, \quad \frac{\partial v_k}{\partial y} \Big|_{y=\pm \frac{D}{2m}} = \mp \alpha_2 v_{k-2}. \quad (14)$$

На границе цилиндр — ребро выполняем условие непрерывности поля температур в среднем

$$\int v_k \Big|_{x=0} dy = \int v_k \Big|_{r=1} r d\varphi. \quad (15)$$

Введем в области 2 новые координаты: $X = x, Y = my$. В этих переменных соотношения (13) и (14) запишутся в виде

$$\frac{\partial^2 v_k}{\partial X^2} + m^2 \frac{\partial^2 v_k}{\partial Y^2} = -m \frac{\partial^2 v_{k-2}}{\partial \zeta^2}, \quad 0 < X < b, \quad |Y| < \frac{D}{2}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial X} \Big|_{X=b} = -\alpha_3 v_{k-2}, \quad \frac{\partial v_k}{\partial Y} \Big|_{Y=\pm \frac{D}{2}} = \mp \frac{\alpha_2}{m} v_{k-2} \Big|_{Y=\pm \frac{D}{2}}$$

Решение задачи (16) ищем в виде

$$v_k = \sum_{l=0}^{\infty} v_{k,l} m^{\frac{l}{2} + 1}$$

Подставляя это разложение в (16), получаем следующие задачи для функций:

$$\frac{\partial^2 v_{k,l}}{\partial Y^2} = \frac{\partial^2 v_{k-2, l-4}}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial^2 v_{k, l-4}}{\partial X^2},$$

$$\left. \frac{\partial v_{k,l}}{\partial Y} \right|_{Y=\pm \frac{D}{2}} = \mp \alpha_2 v_{k-2, l-4}. \quad (17)$$

Решение каждой из задач (17) определяется с точностью до произвольной функции: $v_{k,l} = w_{k,l}(X, Y, \zeta) + w_{k,l}(X, \zeta)$. Условие разрешимости задачи (17) дает уравнение для определения $w_{k,2}$

$$\frac{\partial^2 w_{k, l-4}}{\partial X^2} = \frac{2\alpha_2}{D} w_{k-2, l-4} - \frac{d^2 v_{k-2, l-4}}{d\zeta^2} - \frac{1}{D} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \frac{\partial^2 w_{k, l-4}}{\partial X^2} dY. \quad (18)$$

Уравнение (18) решается при граничном условии

$$\left. \frac{\partial w_{k, l-4}}{\partial X} \right|_{X=0} = -\alpha_3 \left(w_{k-2, l-4} + \frac{1}{D} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} w_{k-2, l-4} dY \right). \quad (19)$$

В частности, функция $w_{2,0}$ определяется из соотношений (18) и (19) в виде

$$w_{2,0} = \left(\frac{2\alpha_2}{D} v_{0,0} - \frac{d^2 v_{0,0}}{d\zeta^2} \right) \left(\frac{X^2}{2} - bX \right) + C_{2,0}. \quad (20)$$

Аналогично будем решать задачу в секторе I . Вводя новую угловую переменную $\Phi = m\varphi$, преобразуем уравнение (5) к виду

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial v_k}{\partial r} + \frac{m^2}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 v_k}{\partial \Phi^2} = -m \frac{\partial^2 v_{k-2}}{\partial \zeta^2} - m \frac{d^2 v_{k-2}}{d\zeta^2}. \quad (21)$$

Подставляя в уравнение (21) разложение по обратным степеням \sqrt{m} , получим цепочку задач с периодическими условиями по переменной Φ . Условия разрешимости этих задач приведут к дифференциальным уравнениям по переменной r для средних по углу функций. В частности, функция $w_{2,0}$ определится в виде

$$w_{2,0} = \frac{1-r^2}{4} \cdot \frac{d^2 v_{0,0}}{d\zeta^2} + C_{2,0}. \quad (22)$$

В формулы (20) и (22) входит одна и та же постоянная $C_{2,0}$, что обеспечивает непрерывность в рассматриваемом приближении поля температур на границе цилиндр — ребро. Значение постоянной $C_{2,0}$ и аналогичных ей постоянных в следующих приближениях определяется требованием, согласно которому функции $v_{k,l}$ должны удовлетворять в среднем граничному условию на нижнем торце

$$\int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \int_0^l w_{2,0} dY dX + \int_0^{2\pi} \int_0^1 r w_{2,0} d\Phi dr = 0. \quad (23)$$

В частности, для $C_{2,0}$ получаем формулу

$$C_{2,0} = \frac{\kappa^2}{\pi b D} \left(\frac{\pi}{3} - \pi b^2 - \frac{2}{3} D b^3 \right) v_{0,0}(0).$$

Функция $w_{2,0}$, определяемая в области 2 формулой (20) и в секторе 1 формулой (22), непрерывна, но ее нормальная производная прерывается на границе областей 1 и 2

$$D \frac{\partial w_{2,0}}{\partial X} \Big|_{X=0} = 2\pi \frac{\partial w_{2,0}}{\partial r} \Big|_{r=1}. \quad (24)$$

Соотношение (24) представляет собой равенство суммарных тепловых потоков: подходящего к границе цилиндр — ребро и уходящего от нее. Условие (24) позволяет устранить разрыв нормальной производной с помощью пограничных функций, локализованных в окрестности границы. Для нахождения этих функций введем переменные пограничного слоя: в области 1: $\xi = m(r-1)$, $\eta = m\varphi$; в области 2: $\xi_1 = mx$, $\eta = my$. Пограничная функция τ_k удовлетворяет однородному уравнению, соответствующему (13) или (21). В переменных ξ , η это уравнение записывается в виде

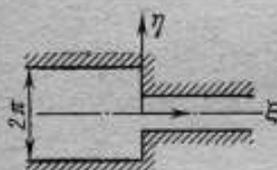


Рис. 3. К решению уравнения (25)

$$\frac{\partial^2 \tau_k}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \tau_k}{\partial \eta^2} = \begin{cases} 0 & 0 \\ -\left(\frac{2\xi}{m} + \frac{\xi^2}{m^2}\right) \frac{\partial^2 \tau_k}{\partial \xi^2} + \frac{1}{m} \left(1 + \frac{\xi}{m}\right) \frac{\partial \tau_k}{\partial \xi}, & \xi \leq 0. \end{cases} \quad (25)$$

Область, изображенная на рис. 2, при $m \rightarrow \infty$ переходит в область вида, представленного на рис. 3. Рассогласование в определении линии $\xi = 0$ по формулам $\xi = m(r-1)$ и $\xi = mx$ следует учитывать, начиная с членов порядка m^{-2} .

В первом приближении уравнение (25) сводится к уравнению Лапласа, и задача нахождения пограничной поправки оказывается аналогичной задаче о потенциальном течении идеальной несжимаемой жидкости в плоском канале с внезапным расширением [4]. В [4] эта задача решена с помощью конформного отображения области (рис. 3) на полосу в плоскости комплексного потенциала. Действительная часть отображающей функции определяет поле температур в пограничном слое.

Таким образом, в задаче о теплопроводности цилиндра с большим числом продольных ребер с помощью дополнительных итерационных процессов удается установить асимптотическую (при $\epsilon \rightarrow 0$, $m \rightarrow \infty$) структуру поля температур как по высоте цилиндра, так и в поперечном сечении. Изложенная выше процедура относительно к области вблизи торца $z=0$. Для построения полного асимптотического разложения следует провести аналогичные расчеты для области, примыкающей к верхнему торцу. Кроме того, согласно общей схеме (см. стр. 86), должны быть построены приторцевые пограничные слои, но для этого необходимо прибегнуть к более сложным методам, например, к решению бесконечных систем линейных алгебраических уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике. М., «Мир», 1972, 274 с. с ил.
2. Джавадов М. Г. Асимптотика решений краевой задачи для эллиптического уравнения второго порядка в тонких областях.— «Дифференциальные уравнения», 1968, № 10, с. 1901—1909.
3. Зино И. Е., Соковиши Ю. А. Стационарная задача теплопроводности в двойном цилиндре.— «Инженерно-физический журнал», 1974, № 2, с. 339—348.
4. Милл-Томсон Л. М. Теоретическая гидродинамика. М., «Мир», 1964, 655 с. с ил.

Поступила в редакцию 27.1.1975 г.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Методы и аппаратура

| | |
|---|----|
| <i>А. Л. Казаков.</i> Сегнетоэлектрические кристаллы и их применение (обзор) | 3 |
| <i>В. Д. Микина, Ю. Л. Готлиб.</i> Усовершенствованный калориметр с вращающейся бомбой | 9 |
| <i>В. Д. Микина, Л. А. Новикова.</i> Адиабатический качающийся калориметр реакций | 13 |
| <i>Б. И. Ковшов.</i> Автоматическое регулирование тепловых процессов в массивном калориметре сжигания | 15 |
| <i>В. Ф. Юшкович, Г. А. Новиков, Ю. И. Александров.</i> Разработка методов получения образцовых веществ для калориметрии сжигания хлор- и фторсодержащих органических веществ | 20 |
| <i>Р. Г. Думова.</i> Установка для измерения теплопроводности металлов | 28 |
| <i>В. И. Кулазин.</i> Адиабатический калориметр для измерения теплоемкости твердых тел в интервале температур от 600 до 1337 К | 30 |

II. Метрологические исследования

| | |
|--|----|
| <i>О. А. Сергеев.</i> О точности абсолютных измерений теплофизических характеристик веществ | 32 |
| <i>И. М. Френкель.</i> Исследование государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел | 40 |
| <i>О. А. Сергеев, Ю. А. Чистяков, Р. М. Строкова, Б. И. Пупко.</i> Теплопроводность стекол, применяемых в качестве стандартных образцов | 56 |
| <i>А. З. Чечельницкий, Б. И. Пупко.</i> Теплообмен образца в условиях экранно-кондуктивной изоляции его цилиндрической поверхности | 58 |
| <i>В. Г. Хлюстов, Ю. Р. Чашкин, А. Т. Силин.</i> Исследование метрологических характеристик адиабатического калориметра с контейнерами объемом 3 и 0,1 см ³ | 67 |
| <i>Б. А. Савченко, В. М. Лупанос, В. А. Жданович, Ю. Р. Чашкин.</i> Измерение теплопроводности твердых тел при одноосном нагружении | 71 |
| <i>О. А. Сергеев.</i> Компарирование при аттестации стандартных образцов теплофизических свойств веществ | 75 |

III. Теплофизические исследования

| | |
|---|-----|
| <i>Е. Н. Безрукова, А. А. Мень.</i> О радиационной компоненте теплопроводности полупрозрачных материалов | 77 |
| <i>И. Е. Зино, Э. А. Тропп, А. З. Чечельницкий.</i> Квазиодномерная теплопроводность в сплошных стержнях | 82 |
| <i>А. А. Арутюнов, В. И. Мишустин.</i> Об обобщенной температурной и концентрационной зависимости теплопроводности бинарных щелочных стекол | 89 |
| <i>Э. А. Тропп, А. З. Чечельницкий.</i> Стационарная задача теории теплопроводности для оребренного цилиндра | 93 |
| Рефераты публикуемых статей | 101 |

РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 537.226.2.006 : 536.51

Сегнетоэлектрические кристаллы и их применение (обзор). Казаков А. Л. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 3—9.

Сравниваются диэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов вблизи температуры фазового перехода. Предлагается использовать зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при создании чувствительных термометров. Ил. 2. Библ. 16.

УДК 536.626.2

Усовершенствованный калориметр с вращающейся бомбой. Микина В. Д., Готляб Ю. Л. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 9—12.

Создан новый тип калориметра для исследования элементоорганических соединений. Тепловой эквивалент калориметра определялся путем сжигания бензойной кислоты. Погрешность определения равна 0,01%. Табл. 2. Ил. 2. Библ. 7.

УДК 536.628.2.089.6

Адиабатический качающийся калориметр реакций. Микина В. Д., Новикова Л. А. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 13—15.

Дано описание конструкции адиабатического калориметра реакций с качающейся калориметрической системой. Приведены результаты градуировки. Среднее квадратическое отклонение теплового эквивалента составляет 0,05%. Табл. 1. Ил. 1. Библ. 2.

УДК 536.626—34

Автоматическое регулирование тепловых процессов в массивном калориметре сжигания. [Ковшов В. И.] — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 15—20.

Дано описание систем автоматического регулирования процессов адиабатизации и термостатирования в массивном калориметре сжигания ВНИИМ. Приведены конкретные схемы и их основные характеристики. Библ. 10.

УДК 536.662 : 547.581.2—481

Разработка методов получения образцовых веществ для калориметрии сжигания хлор- и фторсодержащих органических веществ. Юшкевич В. Ф., Новиков Г. А., Александров Ю. И. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 20—28.

Рассмотрены такие эффективные методы очистки п-хлорбензойной и п-фторбензойной кислот, как вакуумная сублимация и зонная плавка.

Показана возможность использования сублимации для полной сушки веществ, трудно поддающихся сушке обычными методами. Доказана термическая нестабильность п-хлорбензойной кислоты. Высокая степень чистоты этих кислот (99,95% и выше) позволяет использовать их в качестве вторичных образцовых веществ в калориметрии сжигания хлор- и фторсодержащих органических веществ. Табл. 4. Ил. 2. Библ. 28.

Установка для измерения теплопроводности металлов. Думова Р. Г. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 38—39.

Приводится описание установки, входящей в комплекс прецизионной аппаратуры ВНИИМ, обеспечивающей единство измерений теплопроводности твердых веществ. Диапазон измеряемых значений 20—100 Вт/(м·К), интервал температур 350—1100 К. Погрешность измерений не превышает 3—5%. Ил. 1. Библ. 4.

Адиабатический калориметр для измерения теплоемкости твердых тел в интервале температур от 600 до 1337 К. Кулагин В. И. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 30—31.

Приводится описание принципа действия и конструкции калориметра. Приводятся данные об элементах конструкции и выбранных материалах, обеспечивающих надежную работу и требуемую точность. По предварительным оценкам, суммарная погрешность измерения удельной теплоемкости равна 0,7%. Ил. 1. Библ. 2.

О точности абсолютных измерений теплофизических характеристик вещества. Сергеев О. А. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 32—40.

Дана методика оценки точности абсолютных измерений теплофизических характеристик веществ. В качестве примера приведен анализ точности измерений на прецизионных адиабатических калориметрах ВНИИМ, предназначенных для измерения удельной теплоемкости твердых веществ путем периодического ввода в калориметрическую систему известного количества теплоты. Табл. 3.

Исследование государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел. Френкель И. М. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 40—55.

Обосновывается выбор рабочего метода, принципиальной схемы и конструкции первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел в интервале температур 273—700 К. Особое внимание уделяется методике исследования основных источников погрешностей установки, таких как: тепловыделение токопроводов центрального нагревателя, изменение температурных полей на поверхности калориметрической системы при загрузке исследуемого вещества, отклонение регулируемого параметра от задания при работе системы автоматического регулирования адиабатизации и др.

Приводится сравнение данных по теплоемкости образцового вещества—корунда (α - Al_2O_3), полученных на первичном эталоне, с результатами исследований других авторов. Ил. 6. Библ. 19.

Теплопроводность стекол, применяемых в качестве стандартных образцов. Сергеев О. А., Чистяков Ю. А., Строкова Р. М., Пупко Б. И. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 56—58.

Получены новые значения теплопроводности оптического кварцевого стекла марки КВ, оптических стекол марок ЛК5, К8, ТФ1 и органического стекла. Измерения выполнены на государственном первичном эталоне теплопроводности в интервале температур от 90 до 500 К. Результаты представлены в виде формул и таблиц. Табл. 2. Библ. 3.

Теплообмен образца в условиях экранно-кондуктивной изоляции его цилиндрической поверхности. Чечельницкий А. Э., Пупко В. И. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 58—67.

Поставлена и решена в достаточно общем виде задача об определении погрешности, связанной с боковым теплообменом при измерении теплопроводности твердых тел. Для оценки погрешности получено аналитическое выражение температурного поля в испытуемом образце, отделенном от внешней среды изолирующей засыпкой и системой из пяти коаксиальных экранов. Задача решалась в два этапа. На первом этапе находилось распределение температур в системе коаксиальных экранов, окруженных снаружи фоновым нагревателем, а внутри граничащих с теплоизолирующей засыпкой. Эта задача сводилась к системе пяти интегро-дифференциальных уравнений, решаемых численно методом матричной прогонки. Распределение температур на внутреннем экране служило граничным условием решаемой на втором этапе задачи о распределении температур в системе образец — засыпка.

Получено аналитическое выражение для искомой поправки. При изменении средней температуры опыта от 370 до 1070 К и отношения теплопроводности изолирующей засыпки к испытуемому образцу от 0,015 до 0,5 значение поправки менялось от 0,02 до 0,9%. Ил. 5. Библ. 8.

Исследование метрологических характеристик адиабатического калориметра с контейнером объемом 3 и 0,1 см³. Хлюстов В. Г., Чашкин Ю. Р., Силин А. Т. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 67—71.

Представлены результаты исследования метрологических характеристик адиабатического калориметра с преобразователем температуры, размещенном на адиабатической оболочке. Разработанная схема позволяет определять теплоемкость образцов массой от десятых долей до нескольких граммов в широком интервале температур. Ил. 2. Библ. 14.

Измерение теплопроводности твердых тел при одноосном нагружении. Савченко В. А., Лупанов В. М., Жданович В. А., Чашкин Ю. Р. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследование в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 71—74.

Отмечается необходимость учета влияния структуры и механического состояния материала на значение коэффициента теплопроводности. Описана экспериментальная установка для исследования коэффициента теплопроводности твердых тел при низких температурах в условиях осевого сжатия в упругой зоне. Приводятся результаты исследования образцов графита МПГ и сплава АМг—5; а также данные теплопроводности висмута Вн—1 для отожженного и неотожженного образцов. С увеличением нагрузки теплопроводность отожженного образца увеличивается и достигает теплопроводности неотожженного образца, а затем практически не изменяется как с возрастанием нагрузки до предела упругости, так и при полном снятии ее. Ил. 2. Библ. 5.

Компарирование при аттестации стандартных образцов теплофизических свойств веществ. Сергеев О. А. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 75—76.

Рассматривается возможность применения приборов типа «Лямбда» для компарирования.

О радиационной компоненте теплопроводности полупрозрачных материалов. Бельрукоев Е. Н., Мель А. А. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 77—82.

Приведены формулы для расчета истинной теплопроводности по измерениям в эксперименте эффективными значениями для случая неселективной среды. Даны графики функций, позволяющей вычислять истинную теплопроводность для различных оптических толщин (от 0,4 до 4,0) и различных коэффициентов отражения (0, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0). Ил. 7. Библ. 1.

УДК

УДК 536.21.082.79 : 535.346.1

метр
вып.

Квазидвимерная теплопроводность в сплошных стержнях. Зино Н. Е., Троиц Э. А., Чечельницкий А. З. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 82—88.

ВН
пазо
ност.

Рассматривается стационарная задача теории теплопроводности для прямого цилиндра и стержня с осью, являющейся плоской кривой. В том и другом случае считается, что отношение диаметра поперечного сечения к длине стержня представляет собой малый параметр $\epsilon \ll 1$. Строится асимптотика решения задачи при $\epsilon \rightarrow 0$, включающая одномерное решение и приторченные пограничные слои. Показано, что традиционная одномерная теория отвечает случаю $B1 = 0$ (ϵ^0) на боковой поверхности. Указано видоизмененное основное алгоритма для случая $B1 = 0$ (ϵ).

УДК

УДК 536.21.081.7 : 517.947.43

темп
СССР

Об обобщенной температурной и концентрационной зависимости теплопроводности бинарных щелочных стекол. Арутюнов Б. А., Мишустин В. И. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 89—93.

дани
рабо
наме)

Приводятся экспериментальные данные о теплопроводности бинарных щелочных стекол. Установлено, что характер изменения теплопроводности от температуры аналогичен температурной зависимости других свойств переноса (электропроводности, диффузии). Отмечено, что для исследованной группы стекол особой точкой является температура стеклования. Выявлено существенное влияние на теплопроводность явлений взаимодействия и переноса вещества. Ил. 4. Библ. 9.

УДК

УДК 669.112.2.01.536.21.08.096

гео
лози:

Стационарная задача теории теплопроводности для оребренного цилиндра. Троиц Э. А., Чечельницкий А. З. — Труды метрологических институтов СССР. «Исследования в области тепловых измерений». 1976, вып. 187 (247), с. 93—99.

рости
ных и
тепло
навес

Приведен пример приложения метода сингулярных возмущений к задаче со сложной геометрией. Разматывается асимптотика решения задачи о теплопроводности тонкого цилиндра с большим числом узких ребер. Особенности геометрии поперечного сечения требуют разветвления основного алгоритма на несколько взаимосвязанных итерационных процессов, из которых определяется изменение температуры по высоте, температурное поле в ребрах, распределение температуры по сечению цилиндра и в области стыка цилиндра с ребром. Приведены конечные выражения для поправок первого порядка к одномерному расчету. Ил. 3. Библ. 4.

УДК

сти т
«Исслинчно
273—1
погре
вател
загру
работе(α—A)
торов.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 187 (247)

Редактор Л. Ф. Садовская
Технический редактор Э. Г. Маланова

Сдано в набор 26/VIII 1976 г. Подписано к печати 23/XII 1976 г.
М. 24302. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 3. Печ.
л. 6,5. Уч. изд. л. 8,55. Тираж 1000 экз. Заказ № 1731. Цена 87 коп.

Ленинградское отделение издательства «Энергия»
192041, Ленинград, Марсово поле, 1.

Ленинградская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 196126, Ленинград,
Ф-126, Социалистическая ул., 14.

УДК

1
гео
метр
вып. 1П
КВ, оп
лены и
от 90 д

102

Цена 87 коп.