

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

ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 155 (215)





РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

В. О. Арутюнов (председатель), Н. Н. Александрова (секретарь), С. В. Горбачевич, А. Н. Гордов, Е. Ф. Долинский, Л. К. Каляк, Д. К. Коллеров, Е. Д. Колтык, И. Н. Кротков, В. Л. Лассан, Г. М. Малышев, Б. Н. Олейник, Т. Б. Рождественская, Ю. В. Тарбеев, Д. Ф. Тартаковский, А. М. Федоров, Е. Н. Чечурина, К. П. Широков, М. Ф. Юдин.

Ответственный редактор
докт. техн. наук
проф. В. О. АРУТЮНОВ

© Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, 1974

И $\frac{20406}{085(02) - 74}$

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник посвящен разработке методов и средств, предназначенных для обеспечения единства измерений в области теплофизики и термохимии, а также для использования в практике точных измерений теплоты сгорания, теплопроводности, теплоемкости и других тепловых величин. Сборник состоит из двух разделов. В первом из них рассматриваются методы и аппаратура, применяемые в прецизионных тепловых и термохимических исследованиях. Включенные в этот раздел работы можно разделить на четыре группы. К первой относятся статьи, в которых исследуются случайные и систематические погрешности измерения теплопроводности плохих проводников тепла. Здесь анализируются установки, предназначенные для аттестации в качестве образцовых, а также получивший широкое распространение прибор ВНИИМ типа «Ламбда». Вторую группу составляют работы, относящиеся к образцовым веществам для калориметрии сжигания. На основе анализа различных методов получения и очистки соединений, способных выполнять функцию вторичных образцовых веществ, показано, что наиболее перспективными являются многоступенчатые методы (зонная плавка и зонная сублимация). Приведены сведения об установках, реализующих эти методы. Сюда же примыкает статья, в которой обсуждаются критерии оценки качества органических реактивов и доказываются несостоятельность существующей нормативной документации. Две работы посвящены калориметрическим установкам — это описание массивного адиабатического калориметра и методика определения теплоты вращения в калориметрической бомбе. Наконец, в последней группе работ первого раздела представлены автоматические и электронные устройства, созданные во ВНИИМ и применяемые в системах регулирования и измерения температуры.

Второй раздел сборника содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований в области теплофизики и калориметрии. Начинается он работами, в которых приведены рекомендованные значения теплофизических характеристик —

теплопроводности железа Армко и температурного коэффициента линейного расширения поликристаллической меди. В первой из этих работ обобщены данные многочисленных исследователей, вторая базируется на результатах, полученных на эталонном dilatометре ВНИИМ. Большая группа силикатных стекол рассмотрена в следующих двух статьях, где приведены значения теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности в интервале от 220 К до температуры отжига. Используя данные для 70 стекол, авторам удалось найти единое эмпирическое соотношение, описывающее температурный ход теплопроводности этой группы материалов.

Изучение свойств полупрозрачных твердых диэлектриков стимулировало развитие теории радиационно-кондуктивного теплообмена. Исследования в этой области представлены двумя работами, в которых приводится классификация граничных условий в задачах сложного теплообмена и рассматриваются различные нестационарные режимы в условиях изменяющейся температуры границ. В статье, посвященной экспериментальному изучению радиометрического эффекта, приведены данные по однопластинчатому радиометру, который был применен для измерения теплопроводности тонких пленок твердых веществ.

Калориметрические исследования представлены экспериментальной работой, обобщающей результаты измерения на эталонном калориметре ВНИИМ теплоты сгорания янтарной кислоты, и работой теоретического характера, где рассчитывается нестационарное температурное поле калориметра сжигания, представленного двухсоставной сферической моделью.

Сборник предназначен для специалистов, занимающихся изучением теплофизических свойств теплоизоляционных материалов, разработкой методов и приборов для измерения теплопроводности твердых и жидких материалов в широком диапазоне температур, разработкой методов и приборов для эффективной очистки и определения состава органических соединений, используемых при исследовании теплоты сгорания органических веществ.

В сборнике представлены статьи, посвященные изучению теплофизических свойств теплоизоляционных материалов, разработкой методов и приборов для измерения теплопроводности твердых и жидких материалов в широком диапазоне температур, разработкой методов и приборов для эффективной очистки и определения состава органических соединений, используемых при исследовании теплоты сгорания органических веществ.

И. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

УДК 536.21.088—187.4

О. А. СЕРГЕЕВ, А. З. ЧЕЧЕЛЬНИЦКИЙ

ВНИИМ

ПРЕЦИЗИОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ЗНАЧЕНИЙ 1,0—20 Вт/(м·К) ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОТ 300 ДО 1100 К

Прецизионная установка [1], предназначенная для измерения теплопроводности твердых материалов, состоит из трех основных частей: высокотемпературной печи с измерительным блоком, вакуумно-газовой схемы, стенда измерений и автоматического регулирования. На рис. 1 приведена принципиальная схема измерительного блока установки. Измерения производились стационарным абсолютным методом плоского слоя, расчетная формула которого имеет вид

$$\lambda = \frac{Ql}{S\Delta t} (1 + \sum \psi_i), \quad (1)$$

где Q — мощность центрального нагревателя (Вт); S — площадь сечения испытуемого образца (м^2); ψ_i — частные поправки, обусловленные отклонениями экспериментальной модели от идеальной схемы метода плоского слоя; Δt — разность температур (К) между точками, расположенными на расстоянии l (м) друг от друга.

Образец 8 диаметром 50 мм и высотой 15 мм устанавливается на медном основании 9, охлаждаемом водой. Поток тепла, проходящего через образец, создается нихромовым центральным нагревателем 7 того же диаметра при толщине 6 мм. Корпус нагревателя выполнен из меди, токовые выводы — из алюминия диаметром 0,7 мм, потенциальные — из нихрома диаметром 0,3 мм. Для измерения температуры в корпусе нагревателя и в медной пластине холодильника монтируется по три термопары с диаметром термоэлектродов 0,2 мм. Термопары, изолированные кварцевой нитью, плотно вставляются в радиальные отверстия глубиной 20—25 мм. Для предотвращения потерь тепла с торцевой поверхности центрального нагревателя служит охранный нагрева-

тель 6, мощность которого регулируется специальной автоматической схемой. Термопреобразователем схемы служит хромель-алюмелевая термобатарея 4, смонтированная на теплоизоляционном слое из корундового пенолегковеса. Чувствительность термобатареи составляет $400 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Для адиабатизации боковых поверхностей центрального нагревателя и образца служат кольцевой охранный нагреватель 2 и система никелевых экранов 1. Мощность нагревателя 2 регулируется независимой автоматической схемой. Термопреобразователем схемы служит термобатарея 3, смонтированная между кольцевым и центральным на-

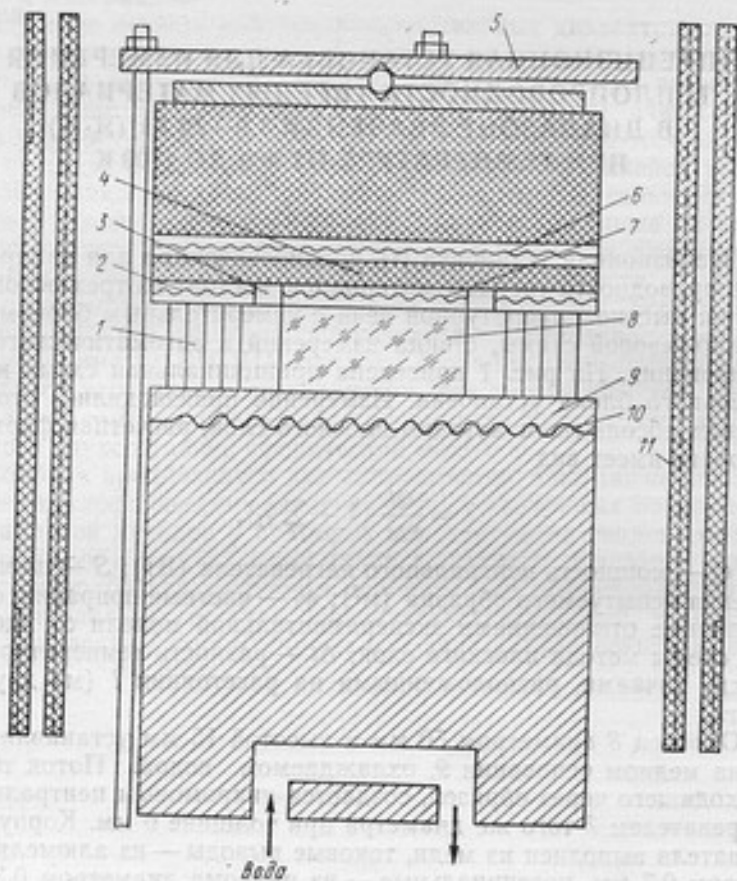


Рис. 1. Принципиальная схема измерительного блока

гревателями и идентичная по параметрам батарее 4. Экраны 1 в верхнем сечении приварены к кольцевому нагревателю 2, в нижнем — к холодильнику 9. Надежный тепловой контакт экранов

с нагревателем и холодильником позволяет создать на ближайшем к образцу экране распределение температур, близкое к распределению на боковой поверхности образца. Пространство между образцом и внутренним экраном заполняется изоляционным материалом, в качестве которого используется измельченный шамотный кирпич ультралегковес. Теплопроводность материала оценивалась расчетным путем по методике [2]. В интервале температур 300—1100 К она изменялась от 0,12 до 0,40 Вт·м⁻¹·К⁻¹ (в гелиевой атмосфере). Измерительный блок в сборе поджимается специальным нагрузочным устройством 5, позволяющим развивать усилия до 700 Н, и помещается в высокотемпературную печь. Печь представляет собой две коаксиальные шамотные трубы с размещенными на них нагревателями. На внутренней трубе бифилярно намотан основной нагреватель 11. По торцам внешней трубы намотаны дополнительные нагреватели, служащие для выравнивания температурного поля печи. Нагреватели окружены системой тепловых экранов и заключены в вакуумно-плотный водоохлаждаемый корпус.

Для вывода системы на заданный температурный уровень служит нагреватель 10, встроенный в холодильник-основание. В соответствии с заданием его мощность регулируется специальной автоматической схемой, управляющим сигналом которой является разность сигналов термопары, расположенной в нижней части измерительного блока, и задатчика. Еще одна схема управляет мощностью нагревателя 11, обеспечивая равенство нулю сигнала дифференциальной термопары, один из спаев которой смонтирован в основании измерительного блока, а другой — в шамотной трубе основного нагревателя. Смещая управляющий сигнал этой схемы, достигают равенства температуры окружающего фона и средней температуры образца. В этих условиях теплообмен измерительного блока и фона минимизируется. По окончании сборки печь откачивается до давления 0,1 Па и заполняется гелием. Давление гелия в системе поддерживается на уровне 1,5·10⁵ Па. После установки задания включаются схемы регулирования, и по достижении стационарного режима проводятся измерения.

На рис. 2 приведена принципиальная схема электронизмерительного стенда. Все схемы регулирования созданы по блочному принципу [3]. Управляющий сигнал схемы подается на вход предусилителя, в качестве которого используется микровольтмикромперметр Ф116/1. Усиленный сигнал поступает на вход пропорционально-интегрального регулятора КР1-ТД, управляющего работой усилителя мощности. Усилитель мощности создан во ВНИИМ по схеме [4] с трансформатором питания, позволяющим исключить гальваническую связь сети и нагревателя. В схеме регулирования мощности основного нагревателя предусилитель не используется, так как колебания температуры фона в 2 К не влияют на точность измерений. Схема стабилизации температуры хо-

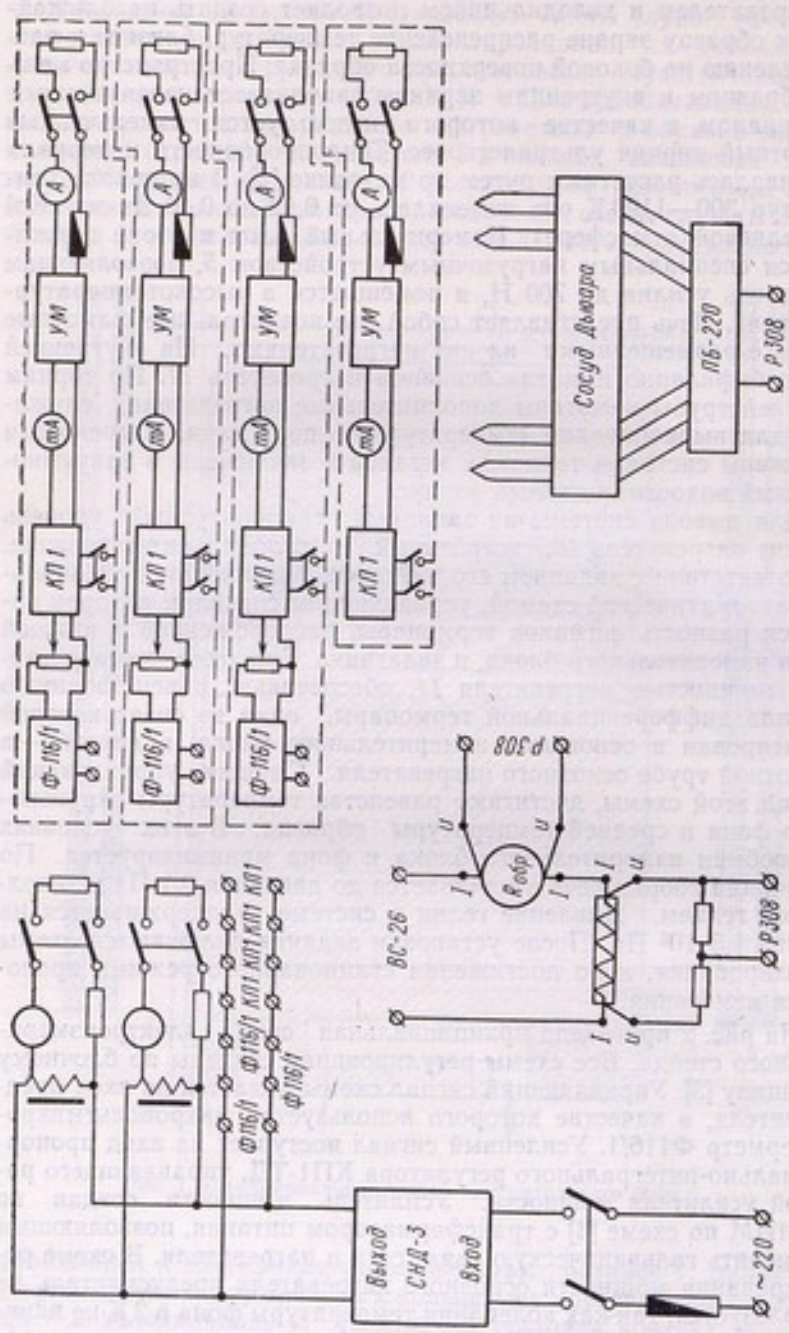


Рис. 2. Схематичен дизайн на автоматичен контрол на котел.

лодильника и схемы адиабатизации, работающие с предусилителем, обеспечивают поддержание нулевого сигнала на входе в пределах 0,05 мкВ. Мощность центрального нагревателя измеряется по четырехпроводной схеме компенсационным методом с помощью потенциометра Р308 класса 0,002. Величина тока в нагревателе определяется по падению напряжения на образцовой катушке сопротивления 0,01 Ом класса 0,01. Для измерения падения напряжения на нагревателе используется делитель напряжения класса 0,01 с соотношением плеч 1:500. Потенциометр Р308 применяется также для определения термо-э. д. с. термопар.

В процессе отработки методики измерений проводились расчетно-экспериментальные оценки возможных систематических погрешностей. Получены следующие оценки частных погрешностей:

Неточность адиабатизации торца центрального нагревателя $\sigma(\psi_2)$	0,18
Неточность адиабатизации боковой поверхности центрального нагревателя $\sigma(\psi_2)$	0,08
Отвод тепла от центрального нагревателя по токовым, потенциальным выводам и термоэлектродным проводам $\sigma(\psi_2)$	0,005
Неточность измерения тока центрального нагревателя $\sigma(I)/I$	0,01
Неточность измерения падения напряжения на центральном нагревателе $\sigma(u)/u$	0,01
Неточность измерения высоты образца $\sigma(l)/l$	0,35
Неточность измерения диаметра образца $\sigma(D)/D$	0,20
Неточность измерения разности температур $\sigma(\Delta t)/\Delta t$	2,0 при $T=400$ К; 4,0 при $T=1100$ К

Как видно, основная погрешность вызывается неточностью измерения разности температур на испытуемом образце.

Погрешность адиабатизации центрального нагревателя при устойчивой работе торцевой и кольцевой схем схраны определяется прежде всего величиной паразитной термо-э. д. с. $E_{\text{п}}$, возникающей в выводах термобатарей. В этом случае схема обеспечивает равенство нулю не истинного сигнала термобатареи $E_{\text{ист}}$, а суммы $E_{\text{п}} + E_{\text{ист}}$. В связи с этим на входе схемы при нулевом сигнале, который обеспечивается регулятором, на самом деле $E_{\text{ист}} = -E_{\text{п}}$. Величина паразитной термо-э. д. с. $E_{\text{п}}$ определялась экспериментально. При сборке измерительного блока вместо образца устанавливался медный диск тех же размеров. В радиальных отверстиях его размещались спай термобатареи и спай абсолютной термопары для определения температуры опыта. Система выводилась на различные температурные уровни. Схемы адиабатизации при этом работали. В этих условиях температур-

ное поле медного диска обладает высокой равномерностью, и зарегистрированный сигнал термобатареи может отличаться от нуля только за счет паразитных термо-э. д. с. Значение паразитных термо-э. д. с., определенное из нескольких серий опытов, не превышало 20 мкВ. При чувствительности термобатареи 400 мкВ·К⁻¹ этот сигнал соответствует перепаду температур в 0,05 К. Погрешность, обусловленная паразитными термо-э. д. с., рассматривается как случайная величина. Как показал расчет, проведенный на основании экспериментальных данных, погрешность торцевой адиабатизации центрального нагревателя составляет 0,18%, кольцевой — 0,08%. Так как величина и знак паразитных термо-э. д. с. имеют случайный характер, принимаем $\Psi_{1,2} = 0$ [5] и полученные расчетные значения рассматриваем как случайные величины, оцениваемые относительными средними квадратическими отклонениями $\sigma(\Psi_1) = 0,18\%$ и $\sigma(\Psi_2) = 0,08\%$.

Погрешности $\sigma(\Psi_3)$ устраняются прежде всего конструктивно. Отсутствие отвода тепла по токовым и потенциальным выводам центрального нагревателя, а также по термопарным проводам обеспечивается наличием теплового затвора. Все перечисленные выводы, идущие от нагревателя, имеют надежный тепловой контакт с охранным кольцевым нагревателем. Возможный теплоотвод по токовым проводам, имеющим относительно большое сечение и высокую теплопроводность, оценивался по определенному выше перепаду температур между центральным и охранным нагревателями и составил 0,004%. Теплоотвод по потенциальным выводам и термоэлектродам существенно меньше и составляет 0,002%. Учитывая малость этих погрешностей, принимаем $\Psi_3 = 0$, а $\sigma(\Psi_3) = 0,005\%$.

Для экспериментальной оценки суммарного влияния погрешностей $\sigma(\Psi_1)$, $\sigma(\Psi_2)$, $\sigma(\Psi_3)$ была измерена теплопроводность кварцевого стекла при трех различных значениях мощности центрального нагревателя, соответствующих расчетным перепадам температур 2,5 и 10 К. Кроме того, проводились серии измерений при различном давлении гелия в системе, изменявшем теплопроводность изоляционного материала, а следовательно, и условия отвода тепла с боковой поверхности образца, что позволяло оценить погрешность измерений. Измерения проводились при давлениях $4 \cdot 10^3$, $8 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^5$ Па. Анализ экспериментальных результатов показывает, что систематические погрешности, связанные с отводом тепла, отсутствуют. Все данные согласуются между собой в пределах случайной погрешности метода.

Для уменьшения погрешности, возникающей из-за наличия термических контактных сопротивлений на границах образца при измерении разности температур по его толщине, плоскости контактов образец — нагреватель и образец — холодильник тщательно полировались. Доводка поверхностей проводилась методами, применяемыми в оптической технологии. Плоскостность подготовленных поверхностей при этом достигалась 0,3 мкм, чи-

стога поверхностей медных деталей соответствовала классам $\nabla 12$ или 13, а испытуемых образцов — классу $\nabla 14$. Проводились серии измерений, в которых термопары размещались внутри испытуемого образца в специально высверленных радиальных отверстиях. Такой способ заделки термопар исключает рассматриваемую погрешность. Обе методики измерений обнаружили сходимость данных в пределах случайной погрешности метода.

Дополнительным источником термических контактных сопротивлений являются деформации образца под действием температурных градиентов. Впервые этот источник погрешности был рассмотрен в работе [6]. Величина прогиба образца может быть оценена расчетным соотношением [7]. В случае измерения теплопроводности кварцевого стекла величина этой погрешности мала в силу малости его температурного коэффициента расширения (ТКР). При исследовании материалов с большим ТКР, например, фтористого лития, измерения теплопроводности, проведенные при перепадах температур 2, 10, 20 К, не обнаружили систематических погрешностей. Проведенные расчеты подтвердили, что при выбранных усилиях поджима температурный прогиб образца устраняется благодаря механическому прогибу медных пластин нагревателя и холодильника.

При измерении теплопроводности стационарными методами погрешности, обусловленные неравномерностью температурного поля печи, неидентичностью градуировок термопар и наличием паразитных термо-э. д. с., могут достигать больших значений. Результирующая погрешность, вызванная этими факторами, названа в работе [8] погрешностью неоднородности температурного поля. Метод устранения ее изложен и обоснован в работах [5, 8—10]. Для исключения этой погрешности при каждой температуре осуществляется два режима: при включенном и выключенном центральном нагревателе. Все схемы автоматического регулирования при этом работают. При включенном центральном нагревателе температурное поле образца рассматривается как простая суперпозиция поля, созданного нагревателем, и поля, обусловленного работой основного нагревателя печи, нагревателей холодильника и охранных нагревателей. В расчет теплопроводности входит разность температур в соответствующих точках образца в этих режимах.

Погрешность измерения температуры медных пластин, возникающая в результате искажений, вносимых термопарой, является сложной функцией многих факторов: теплофизических свойств меди, термоприемника и среды, конструкции термопары, длины погруженной и выступающей частей, характера распределения температур в теле и т. п. Эта погрешность может быть оценена по приближенному соотношению, учитывающему влияние глубины погружения измерителя на точность измерения температуры объекта [11]. В нашем случае относительная погрешность измерения разности температур составляет пренебрежимо малую ве-

личину порядка 10^{-3} , что обеспечивается большой относительной глубиной погружения термопары ($L/d=15$) и высокой теплопроводностью материала контактных пластин (медь).

При расчете случайных погрешностей измерения неисключенные остатки систематических погрешностей рассматриваются как случайные с нормальным распределением. Относительная средняя квадратическая погрешность измерений рассчитывается по формуле

$$\frac{\sigma(\lambda)}{\lambda} = \sqrt{\left[\frac{\sigma(I)}{I}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(u)}{u}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(l)}{l}\right]^2 + \left[\frac{2\sigma(D)}{D}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}\right]^2 + \sum_{i=1}^n [\sigma(\psi_i)]^2} \quad (2)$$

где I и u — сила тока и падение напряжения на центральном нагревателе; D — диаметр образца; t_2 и t_1 — температуры нагревателя и холодильника соответственно; $\sigma(\psi_i)$ — неисключенные остатки систематических погрешностей. Сила тока центрального нагревателя измеряется потенциометрическим методом с погрешностью 0,01%. Тем же методом и с той же погрешностью измеряется и падение напряжения на нем. Линейные размеры образца измеряются штангенциркулем с погрешностью 0,05 мм. Соответственно, $\sigma(l)/l=0,35\%$ и $2\sigma(D)/D=0,2\%$. Основной вклад в величину суммарной погрешности измерений вносит погрешность определения разности температур. Для оценки ее величины воспользуемся результатами работ [5, 12], где приводится методика расчета случайных погрешностей измерения малых разностей температур контактными термоприемниками.

Перепад температур на испытуемом образце в нашем случае определяется следующим образом:

$$\Delta\theta = \Delta T_1 - \Delta T_2, \quad (3)$$

где

$$\Delta T_1 = \frac{y_1(\tau_1) - y_2(\tau_1)}{\beta}; \quad (4)$$

$$\Delta T_2 = \frac{y_1(\tau_2) - y_2(\tau_2)}{\beta}. \quad (5)$$

Здесь ΔT_1 — перепад температур на образце при включенном нагревателе, соответствующий стационарному состоянию I и определяющийся разностью термо-э. д. с. термопар y_1 и y_2 , встроенных в нагреватель и холодильник соответственно; перепад температур ΔT_2 измеряется теми же термопарами в стационарном состоянии II при выключенном центральном нагревателе; β — средняя чувствительность термопар, измеряющих термо-э. д. с. y_1 и y_2 .

В соответствии с принятой в [5, 12] классификацией ΔT_1 и ΔT_2 представляют собой пространственные разности температур. Под-

ставив (4) и (5) в выражение (3), последнее можно записать так:

$$\Delta\theta = \Delta T_1' - \Delta T_2', \quad (6)$$

где

$$\Delta T_1' = \frac{y_1(\tau_1) - y_1(\tau_2)}{\bar{\beta}}; \quad (7)$$

$$\Delta T_2' = \frac{y_2(\tau_2) - y_2(\tau_1)}{\bar{\beta}}. \quad (8)$$

Здесь $\Delta T_1'$ и $\Delta T_2'$ представляют собой временные разности температур. Таким образом, метод суперпозиции позволяет не только устранить погрешности, обусловленные неоднородностью температурного поля, но и заменить измерение пространственных разностей температур измерением временных разностей. Точность определения последних, как показано в [5, 12], существенно выше. Средняя квадратическая погрешность определения перепада температур в соответствии с правилом сложения случайных погрешностей равна

$$\sigma(\Delta\theta) = \sqrt{\sigma^2(\Delta T_1') + \sigma^2(\Delta T_2')}. \quad (9)$$

Принимая $\sigma(\Delta T_1') = \sigma(\Delta T_2') = \sigma(\Delta T)$, получим $\sigma(\Delta\theta) = 1,4 \sigma(\Delta T')$.

Используя выражение, полученное в [5, 12] для погрешности определения временной разности температур, получим

$$\sigma(\Delta\theta) = 1,4 \sqrt{\frac{2\sigma^2(y)}{(y_2 - y_1)^2} + \frac{\sigma^2(\beta)}{\beta^2}}, \quad (10)$$

где $\sigma(y)$ — погрешность измерения термометрического свойства y ; $\sigma(\beta)$ — погрешность измерения чувствительности термопар.

При исследовании установки применялись хромель-алюмелевые термопары. Их градуировка проводилась в поверочной лаборатории ВНИИМ методом сличения с показаниями образцовой платина-платинородиевой термопары 1-го разряда. На разных температурных уровнях средняя квадратическая погрешность определения чувствительности хромель-алюмелевых термопар различна и составляет 1,2% при температурах порядка 400 К и 2,0% при температурах порядка 1100 К (по опытным данным). Расчет по формуле (10) приводит к относительной средней квадратической погрешности определения перепада температур, равного 5 К, 1,3% при 400 К и 2,1% при 1100 К.

Таким образом, расчетная предельная случайная погрешность измерений теплопроводности на установке, определенная при доверительной вероятности 0,95 с учетом всех перечисленных частных погрешностей, составляет 2,8% при температуре 400 К и 4,6% при температуре 1100 К.

Проведенные на установке измерения теплопроводности кварцевого стекла показали хорошее совпадение экспериментальной и расчетной погрешностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чечельницкий А. З. О теплопроводности плавленого кварца в интервале температур 350—1100° К. ТВТ, 1972, № 2.
2. Заричняк Ю. П. Теплопроводность зернистых и слабосвязанных материалов. Автореф. канд. диссерт. ЛИТМО, 1970.
3. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
4. Замковец В. А., Френкель И. М. Тиристорные усилители мощности в системах автоматического регулирования температуры. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
5. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. Изд-во стандартов, 1972.
6. Курепин В. А. Методы и приборы для теплофизических измерений в режиме монотонного разогрева. Автореф. канд. диссерт. ЛИТМО, 1968.
7. Тимошенко С. П. Пластины и оболочки. «Наука», 1966.
8. Татарашвили Д. А. Разработка и исследование образцовых средств измерения теплопроводности теплоизоляционных материалов в интервале температур 90—500° К. Автореф. канд. диссерт. Ленинград, ВНИИМ, 1971.
9. Сергеев О. А., Татарашвили Д. А. Установка для точных измерений теплопроводности плохих проводников тепла. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
10. Laubitz M. J., San J. Phys, 1960, v. 38, N 7.
11. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур. «Энергия», 1967.
12. Думова Р. Г., Сергеев О. А., Татарашвили Д. А., Чадович Т. З. О случайных погрешностях измерения малых разностей температур контактными термодатчиками. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НА ПРИБОРЕ «ЛАМБДА»

В настоящее время предпринимается попытка создать на базе приборов типа «Ламбда» [1] образцовую установку для аттестации стандартных образцов твердых тел, в связи с чем были исследованы систематические и случайные погрешности приборов этого типа.

Основными источниками систематической погрешности измерения теплопроводности на приборах типа «Ламбда» являются: контактные термические сопротивления, отклонение линейных размеров от номинальных и температурная зависимость теплопроводности. Рассмотрим систематическую погрешность, вносимую контактными термическими сопротивлениями. Когда поверхности образца и контактных пластин обработаны в соответствии с классом чистоты $\nabla 9$, а воздушные зазоры заполнены маслом, контактные термические сопротивления составляют $1 \cdot 10^{-4}$ м²·К/Вт. При градуировке прибора с помощью таких стандартных образцов, как органическое стекло и оптическое кварцевое стекло, эта погрешность учитывается самой градуировкой только в том случае, если исследуемый образец имеет теплопроводность около 1,5 Вт/(м·К). При исследовании образцов с теплопроводностью более 1,5 Вт/(м·К) действительное значение теплопроводности образца

$$\lambda = \frac{395\lambda_n\lambda_k}{395(\lambda_k - \lambda_n) + \lambda_n\lambda_k},$$

где λ_n — измеренное значение теплопроводности; λ_k — теплопроводность контактных областей, измеренная с помощью медного образца, теплопроводность которого равна 395 Вт/(м·К). При измерении теплопроводности образцов стали [14,5·Вт/(м·К)] и никеля чистотой 99,99% [92 Вт/(м·К)] систематические погрешности составили соответственно +1,9 и +14%.

Измерение теплопроводности на приборах типа «Ламбда» предполагает постоянство линейных размеров исследуемых образцов. Для этих целей используются образцы диаметром 12 и высотой 4 мм. В тех случаях, когда исследуемый материал не может быть обработан до нужных размеров технологически или из-за малых количеств, возможны измерения на образцах следующих размеров: либо диаметр образцов D постоянен и равен $12 \pm 0,1$ мм и тогда толщина их δ может изменяться в пределах 2—6 мм, либо толщина образцов постоянна и равна $4 \pm 0,05$ мм и тогда диаметр может изменяться от 12 до 5 мм. При постоянном диаметре теплопроводность образца $\lambda = \frac{\delta}{4} \lambda_n$, а при постоянной толщине $\lambda = \frac{144}{D^2} \lambda_n$.

Систематическая погрешность отнесения теплопроводности к температуре, связанная с тем, что средняя температура образца является функцией его теплопроводности, достигает 1%. Изменение средней температуры при увеличении теплопроводности от 0,2 до 400 Вт/(м·К) составляет 10 К. Так, средняя температура образца органического стекла равна 310 К, а медного — 300 К, полученные на приборе значения теплопроводности необходимо относить к температуре 305 К. При этом максимальная систематическая погрешность при измерении в интервале значений 0,1 — 10 Вт/(м·К) не превышает 1%.

Случайная погрешность измерения теплопроводности на приборе равна

$$\sigma = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\delta}\right)^2 + \psi^2},$$

где S_1 — средняя квадратическая погрешность результата аттестации стандартных образцов, равная 1% [2]; S_2 — средняя квадратическая погрешность, характеризующая воспроизводимость показаний прибора; ψ — неисключенный остаток систематической погрешности отнесения теплопроводности к температуре, равный 1%; $\Delta D/D$ — средняя квадратическая погрешность измерения диаметра образца, равная 0,5%; $\Delta \delta/\delta$ — средняя квадратическая погрешность измерения заданной толщины образца, равная 0,6%.

Для исследования погрешности S_2 измерялась теплопроводность образца кварцевого стекла. Результаты 10 измерений обрабатывались по методике [3]. При доверительной вероятности 0,68 погрешность S_2 составляет 0,7%. После суммирования погрешностей для доверительной вероятности 0,95 погрешность S_2 составила 3,6%. Таким образом, даже при однократном измерении полученному значению теплопроводности на приборе необходимо приписывать погрешность, равную 4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев О. А., Филатов Л. И., Френкель И. М. Прибор «Ламбда» с непосредственным отсчетом значений теплопроводности. «Измерительная техника», 1971, № 7.

2. Сергеев О. А., Татарашвили Д. А. Стандартные образцы для оценки качества теплоизоляционных материалов. «Измерительная техника», 1971, № 6.

3. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. «Наука», 1970.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

УСТАНОВКА ДЛЯ ТОЧНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 290—500 К

Установка основана на абсолютном стационарном методе коаксиальных цилиндров и предназначена для точных измерений теплопроводности жидкостей при атмосферном давлении в интервале температур 290—500 К. Предельная погрешность измерений составляет 1,2%.

Рабочая формула имеет вид

$$\lambda = \frac{Q \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi L \Delta T}$$

где Q — мощность основного нагревателя на участке длиной L ; ΔT — разность температур между точками, расположенными на расстояниях R_1 и R_2 от оси цилиндра.

Установка состоит из двух основных частей: измерительной ячейки и электроизмерительной схемы. В измерительной ячейке (рис. 1), заполняемой исследуемой жидкостью, создается тепловой поток и температурный уровень в интервале 290—500 К. Ячейка состоит из двух соосно расположенных медных цилиндров 1 и 2. Длина измерительных цилиндров составляет 320 мм, диаметр внутреннего цилиндра 1 равен 32 мм. По оси внутреннего цилиндра просверлено отверстие диаметром 12 мм, в котором находится основной нагреватель 3. Нагреватель изготовлен из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм и намотан равномерно на асбоцементную трубку по специально вырезанной спиральной канавке. От цилиндра нагреватель изолирован слоем кварцевого порошка 19. К его концам приварены потенциальные медные провода диаметром 0,2 мм. Наружный цилиндр 2 имеет внутренний диаметр 34 мм и наружный диаметр 60 мм. Рабочие поверхности цилиндров тщательно отшлифованы, хромированы и отполированы. Соосность цилиндров достигалась при помощи

шести фарфоровых распорок диаметром 1,5 мм, закрепленных латунными винтами. Равномерность зазора проверялась при помощи набора, калиброванных круглых щупов-проволочек. Измерения показали, что величина эксцентриситета не превышает 0,01 мм.

Для установки термомпар в специальных пазах наружного и внутреннего цилиндров проложены и припаяны серебрянным припоем медные трубки 4 внутренним диаметром 2,8 мм. Глубина пазов составляет 180 мм от верхних торцов цилиндров. Дно каждого паза находится на расстоянии 0,5—0,7 мм от границы цилиндра с жидкостью. Спай термомпары припаяется ко дну соответствующего паза припоем с температурой плавления около 200° С. Термоэлектроды термомпар, а также токовые и потенциальные провода основного нагревателя выводятся наружу через отверстия внутренних охранных цилиндров 15 и 22. Для измерения теплопроводности жидкостей при различных температурах служит средний фоновый нагреватель 6, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм. Для предотвращения потерь тепла с торцов измерительных цилиндров каждый из них имеет два охранных цилиндра (внутренние 15, 22 и

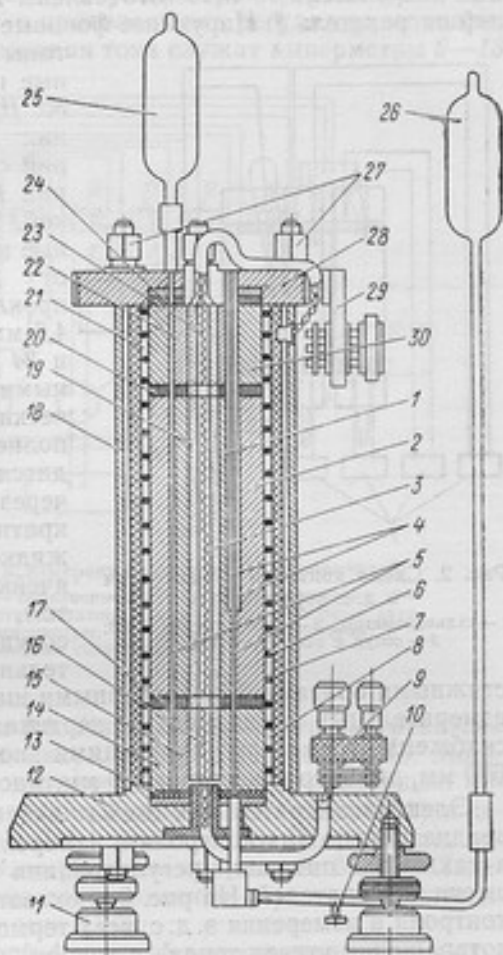


Рис. 1. Измерительная ячейка:

1 — внутренний цилиндр; 2 — наружный цилиндр; 3 — основной нагреватель; 4 — пазы (отверстия) для термомпар; 5 — исследуемая жидкость; 6 — средний фоновый нагреватель; 7 — тепловая изоляция из асбеста; 8 и 21 — нижний и верхний фоновые нагреватели; 9 и 29 — колодки для нагревательных проводов; 10 — вентиль; 12 и 28 — металлические фланцы; 13, 17, 20, 24 — фторопластовые прокладки; 14 и 30 — охранные наружные цилиндры; 15 и 22 — охранные внутренние цилиндры; 16 и 23 — охранные нагреватели; 18 — металлический экран; 19 — кварцевый порошок; 25 и 26 — расширительные сосуды; 27 — болты

наружные 14, 30). Внутренние и наружные диаметры охранных цилиндров совпадают с диаметрами соответствующих измерительных цилиндров. Высота охранных цилиндров составляет 50 мм. Цилиндры снабжены нагревателями. Внутренние охранные нагреватели 16 и 23 изготовлены точно так же, как и основной нагреватель 3. Наружные фоновые нагреватели 8 и 21 намотаны соответственно на охранные наружные цилиндры 14 и 30. Для предотвращения внешних возмущающих воздействий служит металлический экран 18 с воздушной прослойкой. Измерительные и охранные цилиндры отделяются друг от друга фторопластовыми прокладками 17 и 20 толщиной 4,5 мм. Такие же прокладки 13 и 24 находятся между охранными цилиндрами и металлическими фланцами 12 и 28. Наполнение жидкостью производится через сосуд 25, а слив — через вентиль 10. Для многократной прокачки исследуемой жидкости через измерительную ячейку, проводимой перед опытом, служат расширительные сосуды 25 и 26. Вся измерительная ячейка закрепляется

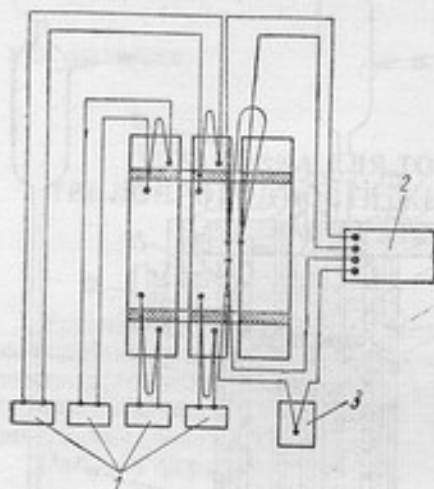


Рис. 2. Схема контроля и измерения э. д. с. термопар:

1 — гальванометры; 2 — потенциометр Р-308;
3 — сосуд с тающим льдом

стяжными болтами 27 с гроверными шайбами. Для поддержания измерительных цилиндров в вертикальном положении ячейка снабжена тремя регулируемыми ножками 11. Высота ячейки 600 мм, диаметр основания 200 мм, масса 40 кг.

Электроизмерительная схема экспериментальной установки предназначена для контроля и измерения э. д. с. шести термопар, а также для питания, регулирования и измерения мощностей шести нагревателей. На рис. 2 показана схема расположения, контроля и измерения э. д. с. всех термопар. Для контроля и предотвращения утечек тепла с торцов измерительных цилиндров служат четыре дифференциальные медь-константановые термопары, соединенные с гальванометрами 1 типа М195/1 (чувствительность по току $9,2 \cdot 10^{-9}$ А/дел.). Основная дифференциальная термопара измеряет разность температур в слое исследуемой жидкости с помощью потенциометра Р-308. Для измерения абсолютного значения температуры имеется медь-константановая термопара, один спай которой находится во внутреннем измерительном цилиндре, а второй помещен в тающий лед. Диаметры электродов этих термопар составляют 0,2 мм.

На рис. 3 представлена схема питания, регулирования и измерения мощностей нагревателей. Общее питание нагревателей, кроме основного, осуществляется от стабилизатора 4 типа ES-531, имеющего степень стабилизации 0,1%. Сила тока в нагревателях регулируется лабораторными трансформаторами 5, 6 и 7 типа ЛАТР2М (грубо) и проволочными регуляторами сопротивления (тонко). Для измерения тока служат амперметры 8—13

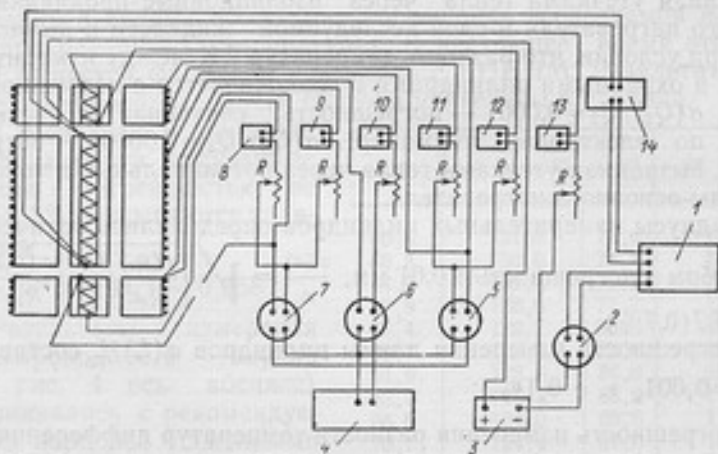


Рис. 3. Схема питания и измерения мощностей нагревателей:

1 — потенциометр Р-309; 2 — образцовые катушки сопротивления; 3 — аккумуляторы КН-45; 4 — стабилизатор; 5, 6 и 7 — лабораторные авто- трансформаторы; 8—13 — амперметры; 14 — делитель напряжения; R — проволочные сопротивления

типа Д-57 класса точности 0,1. Питание основного нагревателя осуществляется от батарей аккумуляторов 3 типа КН-45. Мощность измеряется потенциометрическим методом с помощью образцовой катушки сопротивления 2 типа Р-321 (класс 0,01) и делителя напряжения 14 типа ДН-1 (класс 0,03). Погрешность определения мощности этого нагревателя составляет 0,03%. Падение напряжения на катушке сопротивления определяется потенциометром 1 типа Р-309 класса 0,005.

В соответствии с рабочей формулой метода, предельная случайная погрешность измерения теплопроводности [1] составляет

$$\frac{\partial(\lambda)}{\lambda} = 2 \sqrt{\left[\frac{\sigma(Q)}{Q}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(a)}{a}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(L)}{L}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(\Delta T)}{\Delta T}\right]^2},$$

где

$$a = \ln \frac{R_2}{R_1}$$

При расчете $\sigma(Q)/Q$ принималось

$$\frac{\sigma(Q)}{Q} = \sqrt{\left[\frac{\sigma(Q_{\text{изм}})}{Q_{\text{изм}}}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(Q_1)}{Q_1}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(Q_2)}{Q_2}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(Q_3)}{Q_3}\right]^2} = 0,0006 (0,06\%),$$

где $\sigma(Q_{\text{изм}})/Q_{\text{изм}} = 0,0003$ — погрешность измерения мощности основного нагревателя; $\sigma(Q_1)/Q_1 = 0,0005$ — погрешность, обусловленная утечками тепла через изоляционные прокладки основного нагревателя и слой исследуемой жидкости и вычисленная при условии, что разность температур 2 К между измерительными и охранными цилиндрами поддерживается с погрешностью 0,1 К; $\sigma(Q_2)/Q_2 = 0,0001$ — погрешность, связанная с утечками тепла по электродам термопар; $\sigma(Q_3)/Q_3 = 0,00004$ — погрешность, вызванная утечками тепла через потенциальные и токовые выводы основного нагревателя.

Радиусы измерительных цилиндров определялись оптическим способом с погрешностью 0,01 мм, $\frac{\sigma(a)}{a} = \sqrt{\left[\frac{\sigma(R_1)}{R_1 a}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(R_2)}{R_2 a}\right]^2} = 0,007 (0,7\%)$.

Погрешность измерения длины цилиндров $\sigma(L)/L$ составляет $\frac{0,3}{320} \approx 0,001$, т. е. 0,1%.

Погрешность измерения разности температур дифференциальными медь-константановыми термопарами составляет $\frac{\sigma(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{0,02}{2} = 0,01$, т. е. 1%.

Ввиду большой теплопроводности меди значение поправки на установку термопары, как показали расчеты, находилось в пределах 0,01% от разности температур ΔT .

Таким образом, предельная расчетная погрешность измерения теплопроводности на созданной установке равна $\frac{\delta(\lambda)}{\lambda} = 2\sqrt{(0,0006)^2 + (0,007)^2 + (0,001)^2 + (0,01)^2} = 2\sqrt{1,50 \cdot 10^{-4}} \approx 2,4 \cdot 10^{-2} (2,4\%)$.

Для отработки методики эксперимента на установке была измерена теплопроводность толуола (марка ЧДА; $\rho = 0,866$; $n = 1,496$) как наиболее хорошо исследованного и рекомендованного в качестве образцовой жидкости вещества при измерениях теплопроводности [1].

При измерениях большое внимание уделяется предотвращению конвективного переноса энергии. В вертикально расположенном цилиндрическом слое конвекция может возникать как в осевом, так и в радиальном направлениях. В ряде работ [2, 3] указывается, что конвекция в цилиндрических зазорах небольшой толщины (1—4 мм) возникает при $Gr \cdot Pr$, значительно больших 1000, и что при горизонтальном расположении coaxиальных цилиндров конвекция гораздо больше, чем при вертикальном. По-

казано также, что с увеличением длины цилиндра начало конвекции происходит при более высоких значениях $Gr \cdot Pr$.

В описываемых опытах даже при значениях $Gr \cdot Pr = 2700$ не было обнаружено начала конвекции. Измерительная ячейка характеризуется большим отношением длины к диаметру ($L/d = 10$). С ее помощью измерения теплопроводности толуола проводились при значениях $Gr \cdot Pr$ не более 500. При этом поправка на излучение не учитывалась из-за отсутствия надежной методики и данных о спектрах поглощения исследуемой жидкости при различных температурах. В настоящее время этот вопрос решается филиалом совместно с ВНИИМ. Результаты измерений теплопроводности толуола приведены в таблице.

В исследуемом интервале температур полученные данные с погрешностью не более 1% описываются уравнением

$$\lambda \cdot 10^3 = 141,1 - 0,258 t.$$

Результаты измерения теплопроводности толуола (на рис. 4 ось абсцисс) сравнивались с рекомендуемыми наиболее надежными значениями [2]. Как видно из рис. 4, отклонения не выходят за пределы 1%.

Созданную установку предполагается использовать для аттестации стандартных образцов теплопроводности жидкостей.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
40,5	131,8	71,6	123,4
40,5	130,0	74,7	122,1
44,5	131,6	75,0	122,4
47,9	128,6	77,7	121,1
48,4	128,7	80,3	119,6
49,7	128,9	86,0	120,8
51,9	128,8	86,0	121,1
62,2	125,8	88,0	119,3
65,0	124,0	88,6	118,8
70,7	124,4	91,0	119,4
71,6	123,7	96,8	116,1
70,7	124,4	100,1	115,9

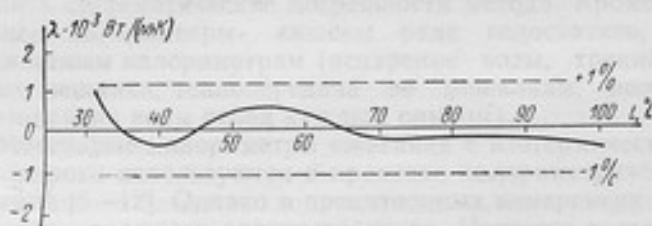


Рис. 4. Сравнение результатов измерения теплопроводности толуола; за начало отсчета (ось абсцисс) приняты результаты настоящей работы, кривая — отклонение λ результатов, рекомендуемых в [2], от полученных значений

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. Изд-во стандартов, 1972.

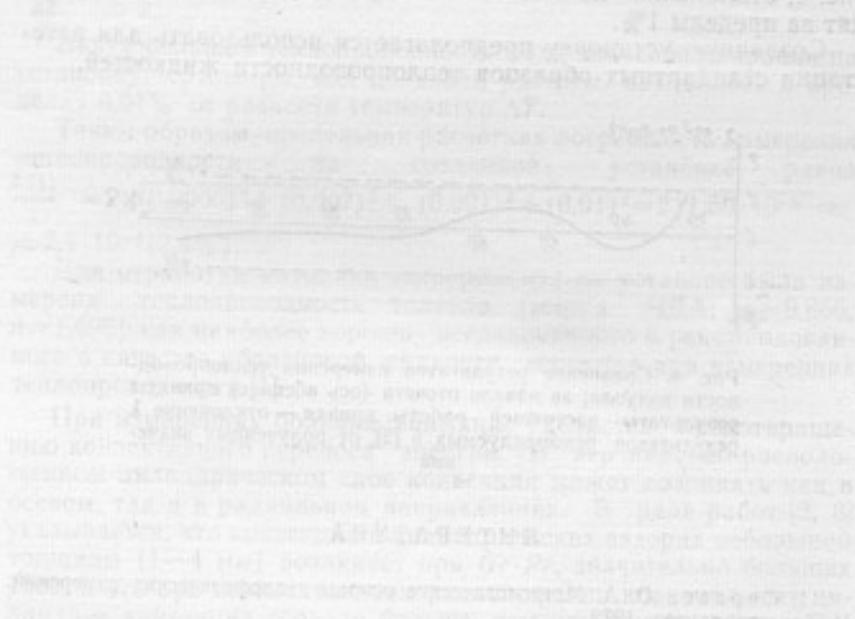
2. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Юрчак Р. П. Теплопроводность газов и жидкостей. Изд-во стандартов, 1970.

3. Беркенгайм А. А. Экспериментальное исследование передачи тепла естественной конвекцией в замкнутом пространстве. ИФЖ, 1968, № 8.

4. Расторгуев Ю. А., Геллер В. З. Новый вариант измерительной ячейки для исследования теплопроводности жидкостей и газов по методу нагретой нити. ИФЖ, 1967, № 1.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

λ , Вт/м·град	λ , Вт/м·град	λ , Вт/м·град	λ , Вт/м·град
0,01	0,02	0,03	0,04
0,05	0,10	0,15	0,20
0,10	0,20	0,30	0,40
0,20	0,40	0,60	0,80
0,30	0,60	0,90	1,20
0,40	0,80	1,20	1,60
0,50	1,00	1,50	2,00
0,60	1,20	1,80	2,40
0,70	1,40	2,10	2,80
0,80	1,60	2,40	3,20
0,90	1,80	2,70	3,60
1,00	2,00	3,00	4,00



АДИАБАТИЧЕСКИЙ МАССИВНЫЙ КАЛОРИМЕТР СЖИГАНИЯ

Для обеспечения единства измерений удельной теплоты сгорания органических веществ в качестве эталонной установки используется жидкостный калориметр с изотермической оболочкой, реализующий метод калориметрической бомбы и позволяющий производить абсолютные измерения с предельной погрешностью 0,02% [1—5].

Точность метода калориметрической бомбы зависит от тепловых свойств калориметрической системы, в которой протекает процесс, и режимов работы аппаратуры. Одним из путей совершенствования метода является создание массивного калориметра сжигания. Обеспечивая ту же точность измерений, что и жидкостный калориметр, он позволяет выявить и более точно оценить систематические погрешности метода. Кроме того, массивные калориметры лишены ряда недостатков, присущих жидкостным калориметрам (испарение воды, трение в подшипниках мешалки, теплопередача по мешалкам, необходимость взвешивания воды перед каждым опытом).

Массивные калориметры сжигания с изотермической оболочкой широко используются в практике калориметрических исследований [6—12]. Однако в прецизионных измерениях они еще не получили должного распространения. Известна только одна работа [11], в которой описывается массивный вакуумный калориметр сжигания с изотермической оболочкой, используемый для метрологических работ.

Требования, предъявляемые к конструкции массивного калориметра сжигания, вытекают из теории и практики калориметрических измерений. Массивный калориметр должен обеспечивать стандартные условия проведения калориметрического опыта (объем бомбы, давление кислорода в бомбе, масса сжигаемого вещества, температура опыта и т. д.); возможность проведения газового анализа продуктов сгорания в бомбе; быстрое и равно-

мерное распределение теплового потока в калориметрической системе с целью сокращения переходного периода (главного периода опыта); строгую воспроизводимость положения всех узлов системы после каждого опыта (сборки). Влияние градиентов температуры в массе металлического блока на результат измерения можно уменьшить или исключить при наличии подобия и воспроизводимости температурных полей в опыте сжигания и градуирования; при использовании термоприемников, измеряющих интегральную температуру поверхности теплообмена; при сведении поправки на теплообмен к значению, которое не будет оказывать существенного влияния на результат измерений. Конструкция калориметра предусматривает возможность проведения экспериментов как с изотермической оболочкой (при вакуумировании воздушного пространства), так и с адиабатической. Дальнейшие исследования позволят оценить достоинства и недостатки основных способов уменьшения поправки на теплообмен и найти оптимальную конструкцию калориметра в зависимости от требуемой точности. В калориметрическую установку входят:

- 1) массивный калориметр сжигания с устройством для измерения температуры;
- 2) стенд для поддержания и регулирования температурных условий работы калориметра, состоящий из систем: автоматического регулирования температуры адиабатического и фоновых экранов, автоматического вывода калориметрической системы на заданный температурный уровень, автоматического регулирования температуры термостата;
- 3) установка для определения теплового эквивалента калориметра, состоящая из средств измерения времени, тока и напряжения на калориметрическом нагревателе;
- 4) вакуумная установка, обеспечивающая необходимое разрежение воздушного пространства вокруг калориметрической системы;
- 5) источник постоянного тока, используемый при градуировке калориметра;
- 6) установка для очистки кислорода, которым заполняется бомба;
- 7) установка для анализа продуктов сгорания или проверки полноты сгорания вещества;
- 8) установка для титрования бомбовой жидкости, образующейся при сгорании вещества;
- 9) пресс для брикетирования сжигаемого вещества;
- 10) устройство для задания и измерения энергии зажигания вещества.

Принципиальная схема калориметра показана на рис. 1. Калориметр состоит из бомбы 1 и массивного блока 2, изготовленных в виде сферических тел. Выбор такой формы обусловлен несколькими причинами. Во-первых, тепловой поток в шаре распространяется симметрично, и, следовательно, тепловое ~~равно-~~

ние наступает быстрее, чем в телах цилиндрической формы. Во-вторых, шар позволяет наиболее точно моделировать калориметрическую систему при ее математическом описании. В-третьих, шар имеет наиболее оптимальное отношение объема к поверхности. Бомба изготовлена из нержавеющей стали 1X18H9T в виде неразъемного шара диаметром 98 мм. В верхней части бомбы имеется горловина, герметично закрывающаяся самоуплотняю-

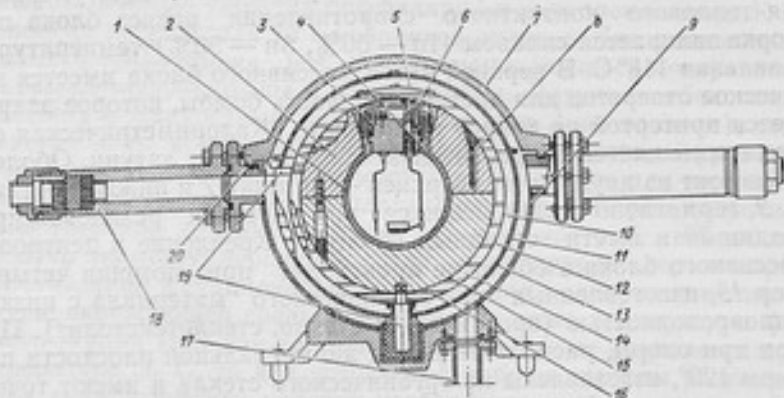


Рис. 1. Принципиальная схема калориметра

щимся вкладышем 3. При изготовлении вкладыша и смонтированных на нем деталей (клапанов, держателя тигля, самого тигля, электродов цепи зажигания) особое внимание уделялось компактности и надежности этого узла. Дело в том, что размер вкладыша в конечном итоге определяет размер окна в массивном блоке, которое не поддается тепловому контролю, а излишняя теплоемкость электродов цепи зажигания и тигля может повлиять на полноту сгорания вещества. Конструкция вкладыша предусматривает возможность проведения газового анализа продуктов сгорания. На наружной поверхности бомбы нарезана канавка с равномерным шагом, в которую вложен биффилярно градуировочный нагреватель 4 сопротивлением 60 Ом. Проволока нагревателя диаметром 0,3 мм изготовлена из маргалина [19] с рабочей температурой 170°С. С целью изоляции от корпуса бомбы проволока оплетается кварцевой нитью, а затем пропитывается кремнеорганическим лаком ФГ-9 с рабочей температурой около 300°С. Следует отметить, что канавки на поверхности бомбы соединяются между собой таким образом, что позволяют производить как равномерную намотку нагревателя, так и с переменным шагом, изменяя тем самым температурное поле, создаваемое нагревателем при пропускании через него тока. Бомба по притертой поверхности вставляется в полость массивного блока,

изготовленного из меди марки М1. Наружный диаметр блока 163 мм, масса 16 кг. Масса калориметрической системы рассчитана таким образом, чтобы при сжигании навески бензойной кислоты 0,5 г общий подъем температуры калориметрической системы составлял около 2° С. Массивный блок в поперечном сечении имеет технологический разрез, который делит его на две симметричные части. Обе части массивного блока по притертой поверхности соединяются при помощи трех шпилек. Для уменьшения теплового контактного сопротивления разрез блока при сборке заливается сплавом (In — 50%, Sn — 50%) температурой плавления 118° С. В верхней части массивного блока имеется коническое отверстие для доступа в полость бомбы, которое закрывается притертой по конусу крышкой 6. Калориметрическая система помещается в сферическую оболочку 7 из латуни. Оболочка состоит из двух частей: верхней — крышки 7 и нижней — гнезда 9, герметично соединяющихся при помощи резиновой прокладки 20 и шести откидных болтов. Крепление и центровка массивного блока в оболочке происходят при помощи четырех опор 19, изготовленных из органического материала с низкой теплопроводностью (органическое стекло, стеклотекстолит). При этом три опоры, расположенные в диаметральной плоскости под углом 120°, изготовлены из органического стекла и имеют точечный контакт с поверхностью калориметрической системы, а нижняя, центральная опора выполнена из стеклотекстолита. Для вывода проводов от термоприемников и нагревателей в оболочке имеется два штуцера 18, расположенных в диаметральной плоскости. Откачка производится через штуцер 17, расположенный в основании гнезда оболочки. Между калориметрической системой и оболочкой концентрично размещены два сферических экрана 10 и 11. Расстояние между соответствующими поверхностями калориметрической системы, экранов и оболочки составляет около 10 мм. Крепление и центрирование экранов относительно калориметрической системы и оболочки производится при помощи тех же опор 19, на которых центрирована калориметрическая система. Адиабатический экран 10 предназначен для устранения потерь тепла, выделяемого в калориметрической системе. Он состоит из двух половин, соединенных по притертой кромке шестью зажимами. В верхней половине экрана имеется съемная крышка 5 для доступа в калориметрическую систему. Адиабатический экран и крышка изготовлены из листовой меди М1 с толщиной стенки 0,5 мм. Для обеспечения необходимого теплового режима на внешней поверхности адиабатического экрана равномерной, бифилярной намоткой уложены два нагревателя 12 из константановой проволоки диаметром 0,2 мм. Сопротивление каждого нагревателя равно 120 Ом. Нагреватели охватывают всю поверхность, включая и крышку 5. Проволока нагревателя изолируется от поверхности экрана подложкой из бумаги толщиной 25 мкм. Подложка и проволока крепятся на поверхности экрана клеем

БФ-4, а затем для обеспечения теплового контакта заливаются кремнеорганическим лаком К-55. Фоновый экран 11 (следящая камера) создает температурный фон и обеспечивает надежную работу адиабатического экрана. Экран состоит из двух несимметричных полусфер, соединяющихся тремя зажимами. Фоновый экран изготовлен из меди марки М1 с толщиной стенки 1,5 мм. На наружной его поверхности нарезана канавка с равномерным шагом, в которую уложена биффилярно и укреплена лаком К-55 проволока нагревателя 13 в кварцевой оплетке. Для уменьшения лучистого теплообмена все теплообменивающиеся поверхности тщательно ополкированы и хромированы. Латунная оболочка 7 помещена в жидкостный термостат (на рис. 1 не показан), температура воды которого поддерживается на заданном уровне с погрешностью до $0,001^\circ\text{C}$. Термостат используется для термостатирования выводных концов платиновых термометров сопротивления (переход платина — медь), а также мостика, входящего в контур терморегулирования; для градуировки термометров сопротивления в стационарном режиме; для поддержания температуры окружающей среды постоянной и ниже температуры фонового экрана (так как калориметрический опыт начинается при температуре 25°C , то для устойчивой работы системы регулирования адиабатических условий необходимо, чтобы температура окружающей среды была на несколько градусов ниже температуры фонового экрана). Термостат имеет распределенный змеевик (холодильник), по которому протекает водопроводная вода при постоянном давлении, и распределенные нагреватели, электрически изолированные от воды.

В калориметрических опытах сжигания и градуирования подъем температуры измеряется не в градусах Цельсия, а в условных градусах, поэтому требования к точности градуировки калориметрического термометра ниже, чем к точности градуировки при абсолютных измерениях. Основные требования, которым должен отвечать калориметрический термометр, — высокая чувствительность, стабильность и линейность его характеристик.

В массивном калориметре сжигания в качестве термоприемников использованы как платиновые термометры сопротивления, так и термобатарей. Термометр сопротивления 14, включенный в схему калориметрического моста УМК-1, позволяет измерять интегральную температуру поверхности калориметрической системы с погрешностью не более $1 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$, необходимой для определения поправки на теплообмен системы со средой. Разность температур между калориметрической системой и адиабатическим экраном контролируется двумя термометрами сопротивления, включенными в схему дифференциального моста. Один из них 15 расположен на поверхности массивного блока, другой 16 — на внутренней поверхности адиабатического экрана. Термометры изготовлены из платины марки П10 в виде ленты толщиной 0,06 мм

и шириной 0,35 мм, $R_0=23,5$ Ом. Лента термометров изолирована подложкой из бумаги толщиной 6 мкм. Подложка крепится на поверхности клеем БФ-4. Лента термометра крепится на подложке поперечными перемычками из бумаги, а затем для обеспечения теплового контакта термометра с поверхностью, температуру которой он измеряет, вместе с подложкой заливается тонким слоем воска. С помощью воска лента плотно приклеивается к поверхности и в то же время может свободно перемещаться при нагревании или охлаждении.

Градуировка термометров сопротивления производится после их монтажа в стационарном режиме. Для этого используется платиновый образцовый термометр сопротивления 8 палочного типа $R_0=23,5$ Ом. Разность температур между адиабатическим и фоновым экранами контролируется дифференциальной медь-константановой термопарой из десяти спаев. Спаи крепятся на внешних поверхностях адиабатического и фонового экранов. Не менее важной проблемой точной калориметрии, чем измерение температуры калориметрической системы, является термостатирование и автоматическое поддержание разности температур между поверхностями калориметрической системы и адиабатического экрана, а также между адиабатическим и фоновым экранами.

Из всех систем терморегулирования, применяющихся при калориметрических измерениях [2—27], наиболее перспективной является агрегатная, построенная на основе государственной системы приборов [28]. Такие автоматические системы надежны, просты в эксплуатации и вполне удовлетворяют требованиям калориметрических измерений. Поэтому при разработке автоматических систем терморегулирования для массивного калориметра сжигания в основу был положен агрегатный принцип и схемы, предложенные в работе [28].

Как уже отмечалось, в жидкостных калориметрах основную массу калориметрической системы составляет вода. Именно благодаря использованию воды быстро наступает тепловое равновесие в системе. Выделившееся в бомбе тепло распространяется по калориметрической системе главным образом в результате конвекции (перемешивание воды с помощью мешалки), хотя незначительная доля его приходится на теплопроводность. В массивных калориметрах основную массу калориметрической системы составляет металл (массивный блок). Скорость наступления теплового равновесия зависит от теплопроводности материала блока, его монолитности, а также от теплового контакта бомбы с блоком. Предпосылка упрощенной теории температурного поля [16, 17] об отсутствии градиентов температуры в калориметрической системе в течение опыта в данном случае не подтверждается, поэтому в массивных калориметрах нужно стремиться к воспроизводимости температурного поля калориметрической системы в опыте сжигания и градуирования. Следует отметить, что

тепловые процессы, протекающие в этих опытах, отличаются не только по своей природе, но и по локализации, интенсивности и направленности. При сжигании бензойной кислоты происходит неравномерное распределение тепла по массе блока относительно горизонтальной плоскости. В общем случае (брикет находится в центре бомбы, отсутствует отражающий экран, наружная

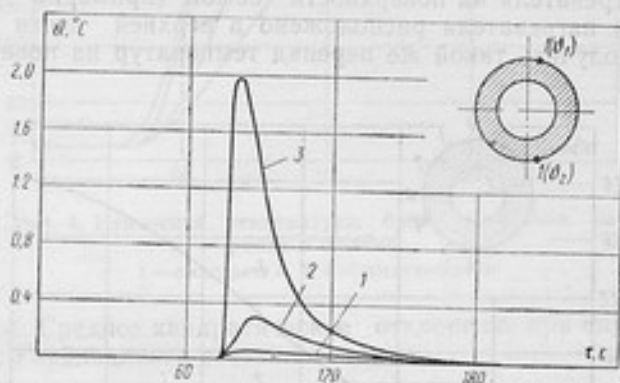


Рис. 2. Изменение температуры в двух крайних точках поверхности массивного блока при:

- 1 — при наличии воздушного зазора в верхней части системы между внутренней поверхностью блока и поверхностью бомбы; 2 — при применении отражающего экрана и перемещении тигля в нижнюю часть бомбы; 3 — при отсутствии зазора и отражающего экрана

поверхность бомбы притерта к внутренней поверхности блока) перепад температур в главном периоде между точками 1 и 2 составляет 2°C (см. рис. 2 поз. 3 и рис. 3 поз. 3). На рис. 3 представлены зависимости распределения температуры по поверхности массивного блока, где $\nu_{\text{max}} = t_{0\text{max}} - t_{i\text{max}}$ и $t_{0\text{max}}$, $t_{i\text{max}}$ — максимальные значения температуры на поверхности блока в главном периоде опыта в точках 0 и i соответственно. Такое распределение температуры объясняется тем, что при сгорании вещества более нагретые слои газа, перемещаясь в верхнюю часть бомбы, передают свою энергию верхней полусфере массивного блока, а также отчасти воздействием факела пламени, направленного на верхнюю часть бомбы.

При электрическом градуировании калориметра, благодаря равномерному расположению нагревателя на поверхности бомбы, в массивном блоке и на его поверхности создается равномерное температурное поле. Для получения такого поля в опыте сжигания был применен отражающий экран, расположенный над тиглем. Сам тигль был перемещен в нижнюю часть полости бомбы. При этом перепад температур на поверхности массивного блока между точками 1 и 2 (см. рис. 2 поз. 2 и рис. 3 поз. 2) со-

ставлял $0,3^{\circ}\text{C}$. Создание воздушного зазора в верхней части калориметрической системы между внутренней поверхностью массивного блока и внешней поверхностью бомбы позволяет свести перепад температур между этими точками (рис. 2 поз. 1) к $0,1^{\circ}\text{C}$. Однако при этом нижняя часть массивного блока оказывается перегретой относительно верхней. При неравномерном расположении нагревателя на поверхности бомбы (примерно $\frac{2}{3}$ длины проволоки нагревателя расположено в верхней части бомбы) удалось получить такой же перепад температур на поверхности

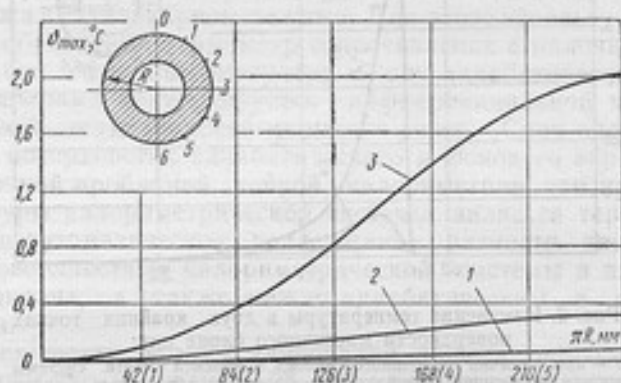


Рис. 3. Распределение температуры на поверхности массивного блока в главном периоде опыта

массивного блока, как и в опыте сжигания. Воспроизводимость температурных кривых при сжигании и градуировании свидетельствует о идентичности температурных полей в этих опытах. Однако следует отметить, что температурные зависимости калориметрического опыта определяются также интенсивностью (мощностью) тепловыделения. Изменение температурных зависимостей приведено на рис. 4. Как видно из рис. 4, наибольшая сходимость температурных зависимостей наблюдается при мощности нагревателя 540 Вт и времени 20 с. Однако при такой мощности предъявляются довольно жесткие требования к градуировочному нагревателю и к изоляции проволоки от корпуса блока и бомбы. Поэтому в качестве рабочего режима нагревателя был принят такой, при котором мощность нагревателя равна 240 Вт, а время 45 с. Были проведены опыты по определению теплового эквивалента массивного калориметра в изотермическом режиме относительным способом, т. е. посредством сжигания в нем образцового вещества — бензойной кислоты марки К-1. Результаты определения теплового эквивалента калориметра приведены

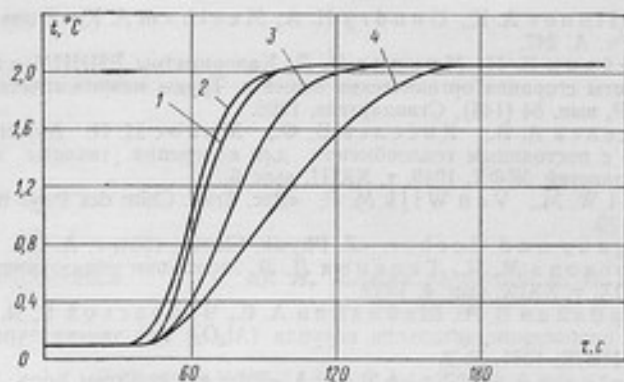


Рис. 4. Изменение температуры блока в главном периоде в опытах:

1 — сжигания; 2, 3, 4 — градуирования

в таблице. Среднее квадратическое отклонение при определении теплового эквивалента составляет

$$S = t(\alpha, n) \sqrt{\frac{\sum (\bar{H} - \bar{H}_i)^2}{n(n-1)}}$$

где $t(\alpha, n)$ — критерий Стьюдента; α — доверительная вероятность; \bar{H} — среднее арифметическое значение теплового эквивалента; n — число измерений. При доверительной вероятности 0,95 среднее квадратическое отклонение теплового эквивалента составляет 0,02%.

Масса безводной кислоты, г	Подъем температуры, Ом	Константа охлаждения калориметра, $\times 10^6, \text{c}^{-1}$	Поправка на теплообмен, Ом	Тепловой эквивалент, Дж/Ом
0,50950	0,19102	2,98	0,01004	66986,0
0,50858	0,19074	2,93	0,00900	67038,0
0,50843	0,19034	2,89	0,01021	67014,8
0,50897	0,19065	2,96	0,01010	67019,2
0,50846	0,19038	2,98	0,01020	67008,2
0,50905	0,19155	2,79	0,00916	67043,1
0,50864	0,19005	3,09	0,010557	67022,5
Среднее				67018,9

ЛИТЕРАТУРА

- Gessup R. S. «J. Res. Natl. Bur. Stand», 1942, v. 29.
- Prosen E. I., Rossini F. D. «Nat. Bur. Stand. I. Res», 1944, N 33.
- Coops I., Van Nes, Kentie K., Piensks I. «RES. Trav. Chim Pays-Bas», 1947, v. 66.

4. Challonev A. K., Gundry H. A., Meetham A. K. «Trans Soc. Lond», 1955, v. A. 247.
5. Олейник Б. Н., Микина В. Д. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ. Труды метрологических институтов СССР, вып. 84 (144), Стандартгиз, 1966.
6. Киселев А. В., Киселев В. Ф., Микос Н. Н. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерения теплоты адсорбции газов и жидкостей. ЖФХ, 1949, т. XXIII, вып. 5.
7. Smit W. M., Van Wijk M. F. «Rec. Trav. Chim des Pays-Bas», 1956, v. 75, N 9—10.
8. Magnus and Becker. «Z. Physik. Chem», 1951, v. A. 196.
9. Морозова М. П., Гецкина Л. Л. Энтальпии образования окислов ниобия. ЖОХ, т. XXIX, вып. 4, 1959.
10. Кириллин В. А., Шейндли А. Е., Чеховской В. Я. Экспериментальное определение энтальпии корунда (Al_2O_3) при температурах от 500 до 2000° С. ИФЖ, 1961, № 2.
11. Meetham A. R., Nickolls J. A. «Proc. of the Royal Soc.», 1960, v. 5, N 1286.
12. Pilcher G., Silton L. E. «Phil. Trans», 1955, v. 248, N 938.
13. Пономарев В. В., Алексеева Т. А. Массивный микрокалориметр для определения теплот горения. ЖФХ, 1961, № 7.
14. Mockle O'Hare Symposium on Thermodyn and Thermochem, Lund, Sweden, July, 1963, N 1.
15. Олейник Б. Н., Микина В. Д., Новикова Л. А. Массивные калориметры сжигания для измерения малых тепловых эффектов. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.
16. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. Стандартгиз, 1964.
17. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954.
18. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. I, II. Изд. МГУ, 1966.
19. Кухарь В. В. Новые прецизионные слэвы электрического сопротивления. ПТЭ, 1971, № 4.
20. Черняев М. И., Палкин В. А., Баранова Р. А. Калориметр для определения истинной теплоемкости комплексных соединений платиновых металлов. ЖНХ, 1958, № 7.
21. Zabeñahis M. G., Coaig R. S., Sterrett R. F. «Rev. Sci. Instr.», 1957, v. 28, N 7.
22. Колесов В. П., Серегин Э. А. и Скуратов С. М. Адиабатический калориметр малого объема для определения истинных теплоемкостей в интервале температур 12—340° К. ЖСЗ, т. XXXVI, вып. 3, 1962.
23. Мамницкий В. М. Автоматический регулятор адиабатического режима низкотемпературного калориметра. ИТЭ, 1967, № 2.
24. Стрелков П. Г., Цукевич Е. С., Кострюко В. Н. и др. ЖФХ, 1954, № 28.
25. Макаров С. З., Орешко В. Ф. К методике исследований процессов самовозгорания углей и колчеданных руд. Автоматический адиабатический калориметр с фототерморегулированием. «Изв. АН СССР», 1940, № 2.
26. Karacz F. E., O'Reilly I. N. «Research Scientific Instruments», 1966, N 3.
27. West E. D., Ginnings D. C. «J. Research NBS», 1958, N 4.
28. Сергеев О. А., Френкель И. М. Автоматическое регулирование адиабатических условий. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КАЧЕСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Органические реактивы используются в качестве исходного сырья для получения образцовых веществ, применяемых в калориметрии. Широкое применение и многообразие видов выпускаемой органической продукции выдвигает особые требования к оценке ее качества. Однако действующая нормативная документация, определяющая квалификацию органических реактивов и формулирующая требования к их качеству, не отражает этих требований.

В основе ГОСТ 13867—68 лежит принцип квалификации реактивов по степени чистоты. Согласно этому принципу, реактивы делятся на: химически чистые — наивысшей степени чистоты, чистые для анализа — степень чистоты которых ниже химически чистых, но позволяет использовать их для анализа, чистые — более низкой степени чистоты [1]. Однако в этом стандарте не определяется понятие «степень чистоты».

Степень чистоты соединения характеризует долю основного вещества в продукте и в зависимости от способа измерения выражается в мольных долях, мольных процентах, процентах по массе и т. д. Она может определяться двумя способами: либо устанавливается количество каждой из присутствующих в продукте примесей, либо находится доля основного вещества. Первый способ, наиболее распространенный, положен в основу действующей квалификации органических реактивов и особо чистых веществ.

По инструкции [2] квалификация химических соединений определяется содержанием в них лимитируемых примесей, и только для веществ высокой степени чистоты определяется содержание основного вещества и некоторых нежелательных примесей в зависимости от назначения соединения. Квалификация же как особо чистых веществ, так и реактивов производится по содержанию лимитированных примесей, причем, согласно инструкции [3], ор-

ганические вещества могут квалифицироваться даже только по содержанию лимитированных неорганических примесей, без какого-либо указания количества органических примесей. При такой системе квалификации реактивов и оценке степени чистоты вещества возможно завышение содержания основного вещества за счет непроанализированных примесей. Примером может служить работа по определению чистоты алюминия [4]. Первоначально алюминий был исследован на содержание трех элементов, и степень его чистоты определена равной 99,9993%. Спустя некоторое время при анализе того же алюминия дополнительно на содержание 56 элементов степень чистоты его была найдена равной 99,994%. Такое же завышение степени чистоты можно наблюдать и в работе по получению бензола [5]. При анализе исходного криоскопического бензола хроматографическим методом было установлено наличие в нем только трех примесей (метилциклопентана, гептана и циклогексана). На основании измерения концентрации этих примесей чистота исходного бензола была определена 99,977%. После шестичасовой дистилляции был получен бензол, в котором отсутствовали пики примесей. В результате чистота бензола была принята большей, чем 99,999%, в то время как многочисленными исследованиями установлено содержание в нем 17 органических примесей [6]. Наиболее эффективным методом получения высокочистого бензола является кристаллизация. Однако исследования чистоты бензола, тщательно очищенного в Национальном бюро эталонов (США), проведенные различными лабораториями, показали, что даже этот бензол имел чистоту только 99,994% [7]. Все это дает основание полагать, что в работе [5] имело место завышение степени чистоты бензола за счет примесей, которые или остались в хроматографической колонке, или не были отделены от основного вещества. Таким образом, существующий метод квалификации органических веществ ведет к завышению степени чистоты реактивов и затрудняет стандартизацию производства химической продукции [8]. В настоящее время, когда качеству химической продукции придается исключительно большое значение, определение степени чистоты приобретает особую актуальность. Выпуск высококачественных полимерных материалов, создание инструментальных аналитических методов, автоматизация технологических процессов возможны только при использовании продукции высокого качества, т. е. с высоким содержанием основного вещества.

Общепринятым определением понятия качества является следующее: качество — это совокупность свойств и состояний продуктов труда, удовлетворяющих конкретные потребности в фиксированных условиях потребления. Такое определение удовлетворительно только в случае, когда продукция имеет одноцелевое применение. Если же один и тот же продукт используют в различных условиях, то к нему предъявляют соответственно различные требования. Такая специфика потребления, характерная

для продукции химической промышленности и особенно реактивов, совершенно не учитывается действующей квалификацией реактивов и стандартами на эту продукцию [9]. Химическая продукция является не только сырьем, для завода-изготовителя это прежде всего конечная продукция, и качество ее является объективным свойством, созданным в процессе производства и не зависящим от дальнейших условий потребления [9]. В связи с этим представляется целесообразным при определении качества химической продукции опираться на это объективное свойство, находящее свое выражение в содержании основного вещества в продукте.

Как же в настоящее время оценивается качество химической продукции? По инструкции [2], в особо чистых веществах содержание лимитированных примесей должно быть на порядок меньше, чем у веществ квалификации «ЧДА», и на три порядка меньше, чем у соединений квалификации «Ч». Однако из-за отсутствия нормативной документации, определяющей предельное содержание лимитированных примесей для каждой из указанных квалификаций, не удается достигнуть значительного различия в содержании примесей у веществ различной квалификации. Такой способ оценки качества органической продукции в какой-то мере может быть применим, если продукция используется только в той области, для которой определялось содержание нежелательных примесей. Но такой способ не приемлем для реактивов, используемых в самых различных областях исследований. Например, н-гексан квалификации «спектроскопически чистый» следует использовать только при спектроскопических измерениях, так как применение его, например, в хроматографии может привести к ошибкам вследствие того, что содержание собственно н-гексана в «спектроскопически чистом» реактиве может составить всего 77% [10]. Показатели, определяющие качество продукции, допускают значительные колебания в содержании основного вещества как вследствие компенсации влияния примесей на тот или иной показатель, так и за счет изменения содержания неконтролируемых примесей.

Согласно ГОСТ 9884—61, качество органических реактивов контролируется измерением ряда физико-химических показателей, основными из которых являются: показатель преломления, плотность, температура кипения и температура плавления. Сравнение технических условий на реактивы позволило установить следующее.

1. Показатель преломления в зависимости от квалификации реактива может изменяться от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ для реактивов «Ч» и от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ и от $4 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ для реактивов «ЧДА» и «ХЧ» соответственно. Как видно, диапазон допускаемых колебаний в показателях преломления для реактивов одной и той же квалификации необоснованно широк. Требования же к ди-

апазону изменения показателя преломления для реактивов марки «Ч» занижены.

2. Допускаемое изменение плотности также имеет очень широкий интервал: для реактивов марок «Ч» и «ЧДА» он колеблется от $4 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$, т. е. изменяется в 400 раз.

Особенностью рассмотренных выше физико-химических показателей является их зависимость от вида примесей. Примеси могут обладать большей или меньшей плотностью, меньшим или большим показателем преломления, чем основное вещество, и тем самым уравнивать друг друга. Это значит, что в зависимости от свойств присутствующих примесей можно получить продукт, отвечающий требованиям по плотности и показателю преломления, но имеющий различное количество основного вещества.

Результаты исследования мезитилена криоскопическим и хроматографическим методами приведены в табл. 1 [11].

Таблица 1

Показатели	Номера проб						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность	0,8649	0,8648	0,8643	0,8648	0,8646	0,8645	0,8644
Показатель преломления	1,4990	1,4985	1,4976	1,4983	1,4984	1,4987	1,4986
Пределы перегонки	0,3	0,7	0,4	1,0	0,7	1,2	1,2
Содержание основного компонента, определяемое:							
криоскопическим методом, %	99,40	99,64	95,83	97,86	97,64	97,26	92,24
хроматографическим методом, %	99,73	98,4	95,08	96,78	97,60	97,70	99,40

Пробы: 1,2 — лабораторный образец; 3—5 — Харьковский коксохимический завод; 6,7 — Рутченковский коксохимический завод.

3. Допускаемые изменения температуры плавления находятся в противоречии с нормированной степенью чистоты.

4. То же самое относится к допускаемым изменениям диапазона температуры кипения. Большим недостатком является и отсутствие в большинстве случаев указаний на содержание воды в органических реактивах, хотя она в значительной степени влияет на их свойства.

Проведенные исследования позволяют заключить, что действующие в настоящее время требования к важнейшим показателям качества химических реактивов различной квалификации не могут гарантировать необходимого качества продукции. Из-за недостаточной чистоты выпускаемых реактивов исследователи вынуждены самостоятельно проводить их повторную очистку, что

требует дополнительных затрат времени. Все это позволяет сделать вывод о необходимости коренным образом пересмотреть требования к органическим реактивам.

Правильным является принцип квалификации химических реактивов по степени чистоты, положенный в основу ГОСТ 13867—68. Задача заключается только в нормировании степени чистоты для реактивов различных квалификаций. Предлагаемые нормы изменения степени чистоты для органических реактивов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Квалификация органических реактивов	Содержание основного вещества, % (не менее)	Сокращенное условное наименование
Высокочистый	99,9	.ВЧ*
Химически чистый	99,0	.ХЧ*
Чистый для анализа	97,0	.ЧДА*
Чистый	95,0	.Ч*

Примечание: группа высокочистых веществ разбивается на три подгруппы: ВЧ-03 — 99,999%; ВЧ-02 — 99,99%; ВЧ-01 — 99,9%.

Дополнительными критериями качества органических веществ могут служить показатели, определенные ГОСТ 9884—61 при условии, что допускаемые изменения того или иного показателя строго нормированы, например, в пределах, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические показатели органических реактивов	Допускаемые пределы изменения для органических веществ квалификации		
	.ХЧ*	.ЧДА*	.Ч*
Плотность при 20° С, г/см ³	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Показатель преломления	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Температура плавления, °С	2,0	4,0	6,0
Температура кипения, °С	2,0	3,0	4,0

В настоящее время, чтобы обеспечить высокую точность измерений, необходимо определять содержание не только неорганических, но и органических примесей. Примером нового подхода к качеству органических веществ может служить изменение требований к бензолу, используемому для синтеза капролактама [6]. Если раньше к вредным примесям в бензоле относили сернистые соединения, предельное содержание которых было строго лимитировано, то сейчас установлено значительное влияние примесей углеводородного характера на качество конечного продукта. Изучение требований, предъявляемых к органическим реакти-

вам и, в частности, к содержанию в них примесей органического характера и воды, позволяет рекомендовать новые нормы содержания этих примесей. В органических реактивах должны указываться органические примеси, содержание которых превышает значения, указанные в табл. 4.

Таблица 4

Квалификация	Минимальное содержание органических примесей, подлежащих нормированию	Допускаемое содержание воды, %
ВЧ-03	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
ВЧ-02	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
ВЧ-01	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
ХЧ	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
ЧДА	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Использование в практике предложенных принципов квалификации органических реактивов позволит повысить их качество и таким образом обеспечить высокую точность измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 13867—68. Продукты химические. Обозначение степени чистоты. Изд-во стандартов, 1968.
2. Инструкция по присвоению квалификаций органическим реактивам и особо чистым веществам. Изд. ИРЕА, 1969.
3. Основное положение о порядке присвоения квалификации химическим реактивам. Изд. ИРЕА, 1965.
4. Rolsten R. F. «Annals of the New York Academy of Sciences». 1966, v. 137, N 1.
5. Александров А. Н., Левина И. Л., Скоп С. Л. Получение бензола высокой чистоты методом молекулярной дистилляции. «Химия и технология топлив и масел», 1966, № 8.
6. Соколов В. З., Колесов А. П., Носков В. В., Корнилов Л. И. Тонкая очистка бензола от примеси насыщенных углеводородов. «Химические продукты коксования углей», вып. 5, «Металлургия», 1969.
7. Glasgow A. R., Ross Jr. G. S., Horton A. T., Enagonio D., Dixon H. D., Saylor C. P., Furukawa G. T., Reilly M. L. and Henning J. M. «Anal. Chim. Acta», 1957, v. 17.
8. Ормонт Б. Ф. К вопросу о стандартизации характеристик особо чистых полупроводниковых материалов. Сб. под ред. Ормонта Б. «Качество материалов для полупроводниковой техники». Госметаллургияиздат, 1959.
9. Сб. «Экономические проблемы повышения качества продукции». Изд-во стандартов, 1968.
10. Kahan E., Morant M. J. «British Journal of Applied Physics», 1965, v. 16.
11. Тяптина М. И., Коляндра Л. Я., Ефимов М. Е. Качество мезитилена и методы его оценки. Сб. «Научные труды Украинского НИИ (УХИН)», вып. 21. «Металлургия», 1969.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ КАЛОРИМЕТРИИ СЖИГАНИЯ

Калориметрия сжигания предусматривает необходимость градуировки аппаратуры, которая обычно осуществляется либо электрическим способом, либо сжиганием вещества, значение теплоты сгорания которого точно известно и хорошо воспроизводится. Электрическая градуировка сжигания сложна и трудоемка, поэтому общепризнанным методом считается градуировка по бензойной кислоте. Для этих целей используют специально очищенную бензойную кислоту чистотой не менее 99,995 мол.%, теплота сгорания которой принята равной $26434 \pm 2,2$ кДж/кг [1]. Бензойная кислота чистотой 99,995 мол.% необходима для калориметрических измерений, погрешность которых составляет 0,01%. При измерениях с погрешностью выше 0,05% достаточно иметь бензойную кислоту чистотой не ниже 99,95 мол.%.

Для того чтобы повысить точность измерений, необходимо максимально приблизить условия градуировки к условиям эксперимента. Поэтому, наряду с первичным образцовым веществом, целесообразно иметь и вторичные для контроля химической части термохимических исследований. Постоянная комиссия по образцовым веществам и материалам сравнения при Международном союзе теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендовала [2] целый ряд соединений, которые надлежит исследовать на возможность их использования в качестве вторичных образцовых веществ. К ним относятся: пара-фторбензойная, пентафторбензойная, пара-хлорбензойная, гиппуровая и янтарная кислоты, а также тригидрооксиметиламинометан, тиантрен, 2, 2, 4-триметилпентан. Многие из этих соединений уже изучались в разное время отдельными авторами. Однако для утверждения их в качестве вторичных образцовых веществ необходимы дополнительные исследования. При сжигании таких соединений, содержащих, кроме углерода, водорода и кислорода, другие элементы, из-за сложности протекающих процессов и вытекающей

отсюда необходимости введения поправок на побочные реакции точность калориметрических определений составляет 0,03—0,05%. Поэтому требования к чистоте этих веществ несколько ниже, чем к образцовой бензойной кислоте. Чтобы погрешность, обусловленная наличием примесей, не сказывалась на погрешности измерений, соединения, используемые в качестве вторичных образцовых веществ, должны иметь чистоту не менее 99,95 мол.%. При этом содержание негорючих примесей (определяемое по зольности) и воды не должно превышать 0,001—0,002%, так как они оказывают наибольшее влияние на значение теплоты сгорания. Органические же примеси, состоящие, как правило, из изомеров или соединений, близких по свойствам к основному компоненту, оказывают незначительное влияние на теплоту сгорания соединения.

Для получения веществ высокой чистоты требуется существенное усовершенствование обычных методов очистки. В отличие от обычного разделения при глубокой очистке часто применяются многоступенчатые процессы разделения. Особенно эффективны противоточные процессы. Очистка органических веществ основана на различии физических и химических свойств основного материала и примесей. Основными методами получения высококачественных органических веществ являются: химические, дистилляция и ректификация, сублимация, перекристаллизация и зонная перекристаллизация, адсорбционные. Теоретические основы этих методов приведены в работах [3—11].

Очистка химическими методами основывается на различии констант равновесия реакций взаимодействия реагента с основным веществом и примесью или на различии скоростей их реакций. Эти методы эффективны лишь в том случае, если основное вещество и примеси резко отличаются по свойствам. В настоящее время они используются только на ранних стадиях комбинированной очистки. Очистка веществ такими методами, как дистилляция, сублимация и перекристаллизация, возможна благодаря различному составу фаз при фазовых переходах. Можно рассматривать шесть фазовых переходов: твердое — твердое, твердое — жидкость, твердое — пар, жидкость — жидкость, жидкость — пар, пар — пар. При очистке чаще всего используются переходы твердое — жидкость, твердое — пар и жидкость — пар. Простая дистилляция эффективна только тогда, когда основное вещество и примеси значительно различаются по характеру межмолекулярного взаимодействия. Если же между молекулами имеют место слабые взаимодействия, то для увеличения эффективности разделения используются многоступенчатая дистилляция и ректификация.

Методы кристаллизации, кроме обычной и дробной кристаллизации, включают зонную плавку (зонную кристаллизацию), противоточную кристаллизацию (аналогично ректификации) и направленную кристаллизацию. Коэффициент разделения в кри-

сталлизационных методах, как правило, выше, чем при ректификации. Важным преимуществом кристаллизационных методов получения высокочистых и органических веществ по сравнению с ректификацией является возможность проведения процесса при более низкой температуре, а следовательно, меньшее загрязнение очищаемого вещества материалом аппаратуры, в которой идет очистка, и уменьшение опасности разложения. Противоположная кристаллизация, которая все шире используется для очистки органических веществ, более производительна, чем зонная плавка. Однако метод зонной плавки отличается простотой аппаратного оформления, а также позволяет производить очистку вещества в условиях, полностью исключаящих его контакт с окружающей средой. Поэтому зонная плавка остается важным методом глубокой очистки органических веществ. При направленной кристаллизации легче осуществляется перемешивание очищаемого вещества, что значительно повышает эффективность разделения. Однако этот метод сопровождается большими потерями вещества и в настоящее время используется лишь для окончательной очистки веществ, уже освобожденных от основной массы примесей. Для очистки органических веществ можно применять сорбционные методы, однако при этом необходимо удостовериться, что очищаемое вещество не загрязняется материалом сорбента. В последнее время для очистки органических веществ все шире используются молекулярные сита.

Для обеспечения эффективной очистки необходимо знать химический состав примесей, так и их свойства. Целесообразно комплексное использование нескольких методов, последовательность операций при очистке также имеет большое значение.

Во ВНИИМ создан комплекс аппаратуры для получения бензойной, янтарной и пара-хлорбензойной кислот требуемой для калориметрии сжигания чистоты.

Анализ литературных данных [6, 14—16] позволил выбрать в качестве наиболее эффективных методов глубокой очистки твердых органических веществ сублимацию, зонную плавку и зонную сублимацию. Были исследованы различные технологические схемы очистки бензойной кислоты. Исследования велись в двух направлениях: дальнейшая очистка различных образцов бензойной кислоты, выпускаемой промышленностью; синтез бензойной кислоты из предварительно очищенного двухкратной ректификацией и однократной направленной кристаллизацией (фракционным вымораживанием) хлористого бензоила и дальнейшая ее очистка. Результаты этих исследований представлены на рис. 1. Сравнение результатов очистки промышленных образцов бензойной кислоты различной степени чистоты показало, что для получения бензойной кислоты марки К-1 в качестве сырья следует использовать кислоту с чистотой не менее 99,9 мол.%. Метод очистки бензойной кислоты, полученной синтезом из хлористого бензоила, хотя и дает возможность получить продукт чистотой

99,995 мол.%, но требует вдвое больше времени на предварительную очистку хлористого бензоила. Для получения бензойной кислоты марки К-1 выбрана технологическая схема, включающая двухкратную перекристаллизацию из воды, двухкратную сублимацию в вакууме и многократную зонную сублимацию. В качестве исходного материала использовалась бензойная кислота марки «фармакопийная» чистотой 99,91 мол.%

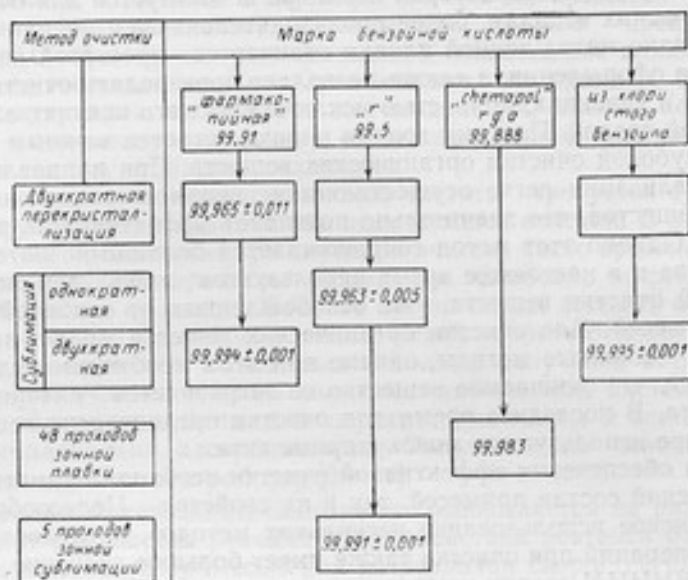


Рис. 1. Степень очистки образцов бензойной кислоты по данным криометрического метода анализа (в мол. %)

Обзор работ по янтарной кислоте, рекомендованной в качестве вторичного образцового вещества в калориметрии сжигания, представлен в [15]. Исходным материалом для очистки служила промышленная янтарная кислота чистотой 99,0%. На первой стадии очистки производилась методом четырехкратной перекристаллизации из воды [18—21]. После 50 ч сушки при 80°С был проведен анализ методом потенциометрического титрования, показавший, что чистота янтарной кислоты составляет 99,5%. Это позволило сделать заключение о недостаточной степени осушки кислоты. Вторая стадия очистки, включавшая также и полную осушку ее, проводилась методом сублимации, вначале при остаточном давлении 0,7 мм рт. ст. и температуре 70°С в течение 20—24 ч, а затем при остаточном давлении 0,2—0,4 мм рт. ст. и температуре 125°С. Для проверки влияния режима сушки на содержание воды в янтарной кислоте была проведена сушка двух

образцов по методике [19]: после четырехкратной перекристаллизации из воды и после четырехкратной перекристаллизации из воды и сублимации.

В таблице представлены результаты выполненной работы.

Янтарная кислота	Потери воды янтарной кислотой, % по массе				
	После 36 ч в эксикаторе над P_2O_5	После 1 ч в сушильном шкафу при $80^\circ C$	После 20 ч при $102^\circ C$, 2 ч при $112^\circ C$ и 3 ч при $118^\circ C$	После 5 сут в эксикаторе над P_2O_5	После 1-го брикетирования и 48 ч над P_2O_5
Сублимированная	0,0008	0,004	0,01	0	0
Перекристаллизованная	31,51	6,38	13,11	0,027	0,015
По результатам работы [19]	—	—	—	—	0,02

Как видно из таблицы, сублимированный образец, если он хранится на воздухе, содержит около 0,01% воды. Отсюда можно сделать вывод, что при получении янтарной кислоты для калориметрии сжигания необходима не только тщательная сушка, но и особые условия хранения образцов, исключающие попадание влаги из воздуха. Методом дифференциального потенциометрического титрования [20] чистота полученной янтарной кислоты была найдена равной $100,034 \pm \pm 0,012\%$. Зольность составила $1,2 \cdot 10^{-3}\%$.

В качестве вторичного образцового вещества в калориметрии сжигания рекомендована также пара-хлорбензойная кислота. Имеющиеся в литературе данные по температурам плавления пара-хлорбензойной кислоты [21—25] лежат в очень широком диапазоне — от 235 до $243^\circ C$, что позволяет сделать предположение о термической нестабильности [26]. Для проверки этого предположения последовательно были сняты три кривые плавления одного образца пара-хлорбензойной кислоты. На рис. 2 видно увеличение содержания примесей при повторном плавлении образца. Так, во втором опыте концентрация примесей увеличилась в два раза по сравнению с первым. Дальнейшее увеличение содержания примесей заметно и в третьем опыте. Такой результат можно объяснить

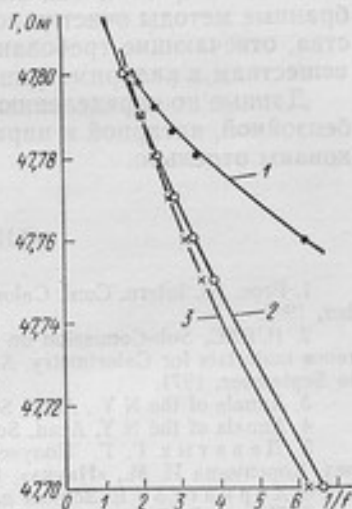


Рис. 2. Зависимость температуры плавления пара-хлорбензойной кислоты от доли жидкой фазы:

1 — исходный образец; 2 — образец при повторном плавлении; 3 — тот же образец, расплавленный трижды

только термической неустойчивостью пара-хлорбензойной кислоты. Для оценки скорости разложения при температуре плавления образец выдерживался при 240°С в течение 5 ч, при этом количество примесей (по результатам криометрического анализа) увеличилось на 0,05 мол.%. Исходным материалом для очистки служила кислота марки «Ч», выпускаемая промышленностью. Так как пара-хлорбензойная кислота плохо растворима в воде, она переводилась в растворимую в воде натриевую соль, органические примеси экстрагировались бензолом, а затем пара-хлорбензойная кислота выделялась под действием разбавленной соляной кислоты. Второй стадией очистки явилась перекристаллизация из горячего этилового спирта, очищенного ректификацией. Высушенная при 80°С пара-хлорбензойная кислота подвергалась вакуумной сублимации при температуре 130°С и давлении 0,1—0,3 мм рт. ст. и четырем проходам зонной сублимации при температуре 120°С. Криометрический метод не позволяет точно определить чистоту пара-хлорбензойной кислоты вследствие ее разложения, однако с уверенностью можно сказать, что содержание основного компонента составляет не менее 99,9%. Использование же потенциометрического титрования невозможно из-за наличия в качестве примесей орта- и мета-изомеров, которые титруются вместе с пара-изомером и искажают результаты титрования.

Таким образом, как видно из приведенных результатов, выбранные методы очистки позволяют получать органические вещества, отвечающие требованиям, предъявляемым к образцовым веществам в калориметрии сжигания.

Данные по определению теплот сгорания полученных образцов бензойной, янтарной и пара-хлорбензойной кислот будут опубликованы отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proc. 1st. Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, September, 1969.
2. IUPAC, Sub-Commission on Calibration and Test materials Standard Reference materials for Calorimetry. A checklist of materials proposed by Team 5, up to September, 1971.
3. Annals of the N Y. Acad. Sci., 1966, v. 137, N 1.
4. Annals of the N Y. Acad. Sci., 1965, v. 118, N 16.
5. Девятых Г. Г. Получение и анализ веществ особой чистоты. Под ред. Коремана И. М., «Наука», 1966.
6. Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ. ИИЛ, 1965.
7. Пфан В. Зонная плавка. «Металлургия», 1970.
8. Россини Ф. Д. Углеводороды нефти. «Мир», 1957.
9. Степин Б. Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ. «Химия», 1969.
10. Получение и анализ веществ особой чистоты. Материал I Международного симпозиума в Дрездене, 1968.
11. Palloud, «Perspective on the methods of purification by zone melting», *Chimie analytique*, 53, N 12, 1971.

12. Frank W., Schwab W. F. «J. Res. NBS», 1940, v. 25, N 6.
13. Schwab W. F., Wichers E. «J. Res. NBS», 1944, v. 32.
14. Олейник Б. Н., Усков В. С. Бензойная кислота — образцовое вещество для calorиметрических определений. ЖФХ, 1964, т. 38.
15. Олейник Б. Н., Александров Ю. И., Псавако Б. Р. О применении янтарной кислоты в качестве вторичного образцового вещества в calorиметрии сжигания. Труды метрологических институтов, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
16. Pilcher G., Sutton. «Phil. Trans. Roy. Soc.», 1955, v. A, 248.
17. Good W. D., Scott D. W., Waddington G. «J. Phys. Chem.», 1956, v. 60.
18. Keith W. A., Mackle H. «Trans. Farad. Soc.», 1958, v. 54, N 353.
19. Vanderzee C. E., Westrum E. F. «J. Chem. Thermodynam», 1970, v. 2.
20. Bates R. G. «J. Res. NBS», 1957, N 1.
21. Osola A., Kilpatrick M. «J. Am. Chem. Soc.», 1933, v. 55, N 11.
22. Elliott I. H. «J. Phys. Chem.», 1941, v. 45.
23. Poratli, Classon G. «Arkiv kemi», 1950, v. 2.
24. David I. Custin, Edmund W. Tlynn, Nystaon R. F. «J. Am. Chem. Soc.», 1958, N 4.
25. Hanrahan E. S., Brud B. D. «Spectrochim. acta», 1967, v. 23, N 9.
26. Mahammad «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, v. 33, N 9.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

**УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБРАЗЦОВЫХ ВЕЩЕСТВ
МЕТОДАМИ ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ЗОННОЙ СУБЛИМАЦИИ**

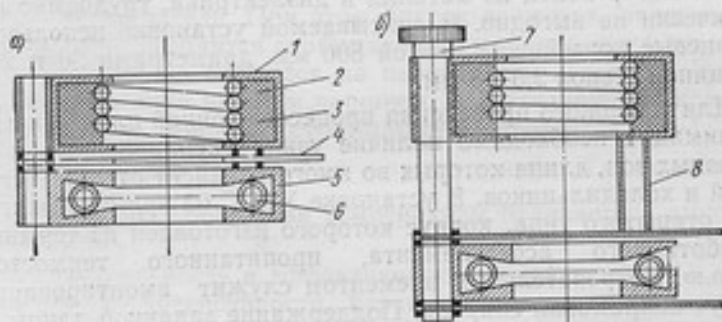
В термохимии для градуировки калориметров используются образцовые вещества, имеющие высокую степень чистоты. В связи с этим возникает задача совершенствования методов очистки этих веществ [1]. К таким методам в первую очередь следует отнести зонную плавку и зонную сублимацию. Эти методы не только эффективно используются при очистке полупроводников, но и находят все большее применение при получении высокочистых органических веществ. С внедрением этих методов в технологию очистки улучшилось качество органических веществ, что в свою очередь привело к повышению требований к точности измерительной техники. Однако следует отметить, что эти методы в основном применяются в лабораторной практике, где обычно очищают небольшое количество веществ. Существует много вариантов технического оформления указанных методов [2]. Во ВНИИМ создана и исследована полупромышленная установка УЗПС-03 для очистки органических соединений методами зонной плавки и зонной сублимации, позволяющая получать высокочистые вещества в количестве до 1 кг при однократной загрузке.

Как известно [2—6], зонная плавка относится к кристаллизационным методам очистки, наряду с зонной сублимацией, направленной кристаллизацией, фракционной кристаллизацией и др. Очистка этими методами основана на различии физико-химических свойств основного компонента и примеси. В зонной плавке — это различная растворимость примеси в жидкой и вновь затвердевающей фазах. В зонной сублимации — это различное давление пара (при постоянной температуре) основного вещества и примеси. Количественное распределение примеси между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения k , представляющим собой отношение концентрации примеси в затвердевающей фазе к ее концентрации в жидкой фазе. Значения этого коэффициента может изменяться от 10 до 10^{-3} в зависимости от природы очищаемого вещества и примеси, а также от па-

раметров процесса очистки. В работе [3] получено следующее выражение для этого коэффициента:

$$k = \frac{1}{1 + \left[\frac{1}{k_0} - 1 \right] e^{-\frac{fs}{D}}}$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения, зависящий от природы очищаемого вещества; f — скорость роста кристалла (скорость продвижения расплавленной зоны); δ — толщина диффузионного слоя, которая зависит от степени перемешивания и может колебаться от 10^{-1} до 10^{-3} см; D — коэффициент диффузии в жидкой фазе. Влияя теми или иными способами на эти параметры, можно получать различную степень очистки. Очистка веществ с высоким давлением пара методом зонной плавки при температурах плавления затруднена вследствие быстрого их испарения из расплавленной зоны. Для их очистки целесообразнее применять метод зонной сублимации [7]. В этом случае эффективность очистки характеризуется коэффициентом распределения $k = \frac{c_{\text{пар}}}{c_{\text{тв}}}$, где $c_{\text{пар}}$ — концентрация примеси в паре (давление пара примеси); $c_{\text{тв}}$ — концентрация примеси в исходном продукте.



Холодильник и нагреватель (в разрезе):

- а) зонная плавка: 1 — корпус холодильника; 2 — фторопластовая трубка; 3 — паралоновый амортизатор; 4 — экран; 5 — корпус нагревателя; 6 — нагревательный элемент; б) зонная сублимация: 7 — винт для регулировки длины зоны; 8 — медные трубы для теплоотвода

Установка УЗПС-03 состоит из стойки для зонной сублимации, стойки для зонной плавки и измерительного стенда для контроля и управления этими процессами. На стойке зонной сублимации расположены: контейнер с очищаемым образцом, движущаяся пара «холодильник — нагреватель» (см. рисунок), редуктор, обеспечивающий различные скорости передвижения зоны,

двигатели «рабочего хода» и «возврата». На стойке зонной плавки находятся: контейнер с очищаемым образцом, серия нагревателей с экранами, система потенциометров для стабилизации температурного режима нагревателей, редуктор, обеспечивающий различные скорости продвижения расплавленной зоны, двигатель «рабочего хода» и «возврата», а также двигатель, вращающий контейнер.

Основное внимание при конструировании и отработке отдельных узлов установки уделялось простоте в обращении и надежности в работе. Степень чистоты органических веществ в значительной мере зависит от материала контейнеров. Были испытаны три варианта контейнеров: металлические, фторопластовые, из плавленного кварца. Высокая теплопроводность металлических контейнеров из стали 1X18H9T не позволяет поддерживать узкую зону, в результате чего эффективность очистки снижается, а при длительном контакте материала контейнера с расплавом образца возможно загрязнение образца продуктами коррозии [7]. Применение фторопластовых контейнеров в условиях повышенных температур ограничено, так как они не обладают необходимыми механическими свойствами, и, кроме того, в процессе разгрузки образец загрязняется. Наиболее подходящими являются кварцевые контейнеры, однако при этом должны быть приняты специальные меры для предотвращения разрыва трубок. Изготовление контейнеров, рекомендуемых Пфаном [2], чередующийся набор колец из металла и диэлектрика, трудоемко и экономически не выгодно. В описываемой установке использованы кварцевые контейнеры длиной 800 мм, диаметрами 30 и 20 мм, толщиной стенок 2,5—3 мм.

Для успешного проведения процессов зонной плавки и зонной сублимации необходимо наличие узких расплавленных и газообразных зон, длина которых во многом зависит от типа нагревателей и холодильников. В установке УЗПС-03 применен нагреватель открытого типа, корпус которого изготовлен из термически обработанного асбестцемента, пропитанного термостойкой эмалью. Нагревательным элементом служит вмонтированная в корпус нихромовая спираль. Поддержание заданной длины зоны осуществляется подбором мощности нагревателей и холодильников. Для повышения эффективности работы холодильника и создания четкой зоны кристаллизации необходим плотный контакт холодильника с поверхностью контейнера. В установке УЗПС-03 в качестве холодильника использована тонкостенная фторопластовая трубка в виде спирали, через которую проходит вода. При прохождении воды через два — три витка трубки осуществляется эффективный теплоотвод из зоны кристаллизации, причем спираль не препятствует продвижению контейнера сквозь пакет холодильников. Поддержание четкой зоны расплава обеспечивается применением зеркальных отражателей. Отражатели расположены по обе стороны нагревателя на расстоянии 2 мм. Зер-

када изготовлены из алюминиевой фольги толщиной 0,5 мм, отвод тепла производится через медные трубы, имеющие тесный контакт с отражателями. По фторопластовым трубкам холодильников и медным трубам циркулирует холодная вода.

При очистке органических веществ, чувствительных к перегревам, необходимо поддерживать постоянную температуру вещества в зоне плавления и сублимации. В большинстве случаев контролируют температуру нагревателя или стенки контейнера. Измерения и регулирования температуры нагревателя необходимо проводить в термостатированном помещении, в противном случае показания будут меняться с изменением условий теплообмена установки с окружающей средой. При таком контроле температура вещества в расплавленной зоне колеблется в очень широких пределах. Разработанный вариант термоприемника позволяет измерять температуру вещества непосредственно в зонах плавления и сублимации. Термоприемником служит термопара, заключенная в стальную трубку (1X18H9T), конец которой расплюснен и имеет форму сверла. Перед заточкой конец трубки цементируется. Термопара движется поступательно вместе с парой холодильника — нагревателя, контролируя температуру в зоне сублимации. После окончания кристаллизации внизу образуется пустая зона. Нижний поршень поднимается вверх на ширину зоны, включается механизм возврата, и термопара, вращаясь, совершает поступательное движение вверх вместе с парой холодильника — нагревателя. При этом брусок вещества, очищенного за один проход, сверлится термопарой до момента, пока чувствительная часть ее не окажется на поверхности вещества. Конец бруска поджигается нижним поршнем, герметизируя термопару. Затем процесс зонной сублимации повторяется $n+1$ раз ($n = \frac{L}{l}$, L — длина бруска, l — ширина зоны). Такая система регистрации и регулирования температуры отличается высокой стабильностью.

Производительность и эффективность зонной плавки во многом зависит от интенсивности перемешивания, определяющий толщину диффузионного слоя [8]. Перемешивание в установке УЗПС-03 производится путем вращения контейнера со скоростью 600 об/мин с реверсом через 20 с. Передвижение и возврат зон осуществляется специальными редукторами, позволяющими менять скорость в широких пределах.

Установка УЗПС-03 позволяет подвергать очистке методами зонной плавки и зонной сублимации органические вещества в диапазоне температур от 0 до 300°С со скоростью передвижения зон от 1 до 30 мм/ч. Погрешность поддержания температуры 1%. Замена хладагента на пары азота расширяет температурный диапазон в отрицательную область, что позволяет очищать на установке жидкие органические вещества. Производительность установки 1,8—2,0 г/ч. В процессе исследования очищен ряд та-

ких органических веществ, как бензойная, янтарная и парахлорбензойная кислоты, гександиол, нафталин и др. Исходная чистота, в частности, бензойной кислоты составляла 99,95 мол. %, после очистки 99,997 мол. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Решения III Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 29 мая — 1 июня 1968 г. «Заводская лаборатория», 1969, № 3.
2. Пфан В. Зонная плавка. «Мир», 1970.
3. Бартон Дж. А., Шлихтер У. П. Технология полупроводников. Оборонгиз, 1961.
4. Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ. «Мир», 1965.
5. Вигдорович В. И. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. «Металлургия», 1969.
6. Аникин А. Г., Дугачева Г. М., Покарев Б. С. Зонная сублимация и зонная плавка бензойной кислоты. ЖФХ, 1965, № 10.
7. Александров Ю. И., Новгородцева В. И., Чепелева Е. В. Выбор материала ампул при анализе термохимических образцовых веществ криоскопическим методом. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.
8. Anderson E. L. «Chemistry and Industry», 1966, v. 39.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ

Для получения твердых органических веществ высокой чистоты наряду с такими методами очистки, как перекристаллизация и зонная плавка, эффективно применяется сублимация. Очистка методом сублимации основана на различии давления пара основного компонента и примеси при постоянной температуре. Однако ввиду того, что сублимация большинства твердых веществ в обычных условиях происходит с небольшой скоростью, промышленное освоение этого метода не получило широкого распространения. В производстве сверхчистых веществ, где сочетаются разнообразные методы очистки и производительность не является определяющим фактором, сублимация не только целесообразна, но и необходима.

Аппаратурное оформление метода имеет большое количество модификаций [1—6]. Лабораторные конструкции сублиматоров, позволяющие производить очистку веществ при атмосферном давлении, в вакууме и в потоке инертного газа, можно разделить на два вида, отличающихся тем, что у одних испаритель и конденсатор конструктивно объединены в одном объеме, а в других расположены раздельно.

Недостатками сублиматоров являются: невозможность очистки больших партий вещества, трудность поддержания температурного режима в зоне сублимации, попадание механических примесей в конденсатор. Разработанная во ВНИИМ установка УГС-01 в значительной мере лишена этих недостатков.

В состав установки входят три блока: сублиматор с боксом, блок для очистки инертного газа и измерительный стенд с вакуумной системой. Основной частью является сублиматор. Очищаемый образец помещается в испаритель емкостью 2 л. Испаритель и конденсатор находятся в толстостенном металлическом цилиндре, на поверхность которого неравномерно намотан нагреватель, предотвращающий конденсацию сублимата на стенках сублиматора и обеспечивающий перепад температур между испа-

рителем и конденсатором. Выполнение конденсатора в виде шнека, совмещенного с крышкой сублиматора, позволяет значительно увеличить поверхность конденсации паров и предотвратить унос их в вакуумную систему, а также исключает применение сложных вакуумных уплотнений. Сублиматор подсоединяется к вакуумной системе. Для окончательной регулировки температуры конденсатор охлаждается водой из термостата. От испарителя конденсатор отделен стеклянным фильтром, который препятствует проникновению в зону конденсации механических примесей из исходного вещества, уносу с газом-носителем кристаллов исходного вещества и возвращению сублимата в зону возгонки. Через другой стеклянный фильтр, являющийся дном испарителя, инертный газ контактирует с массой загружаемого вещества. В нижней части контейнера в теле тонкостенной трубки расположен карман для термопары, с помощью которой на протяжении всего процесса сублимации можно изменять температурный режим. Как уже указывалось, в зависимости от природы очищаемого вещества сублимацию можно проводить не только при атмосферном давлении, но также в вакууме и в атмосфере инертного газа, для чего фланец с помощью вакуумного уплотнения либо изолируют от атмосферы, либо соединяют с системой напуска газа. В блоке очистки инертного газа имеются специальные емкости, наполненные адсорбентами для поглощения углекислого газа и паров воды. Применение совмещенного варианта сублиматора с боксом позволяет производить загрузку и выгрузку вещества в атмосфере инертного газа. Это исключает вероятность попадания загрязнений из атмосферы, а также позволяет производить очистку токсичных веществ. Блок с измерительной стойкой и вакуумной системой конструктивно отделен от сублиматора, что позволяет размещать установку в любом помещении. На стойке расположены приборы для измерения вакуума, расхода инертного газа, тока, а также приборы, поддерживающие тепловой режим очистки. Качество очистки во многом зависит от выбранного режима, поэтому предварительно тщательно изучаются физико-химические свойства основного компонента и возможных примесей, а затем уже производится фракционная сублимация. Основная фракция составляет 60—70% от исходной загрузки. В остатке обычно остаются сконцентрированные тяжелолепучие и механические примеси. Чистый продукт разгружается, измельчается и фасуется в боксе в атмосфере инертного газа. После двухкратной сублимации бензойной кислоты, предварительно перекристаллизованной из воды, содержание основного компонента в кислоте удалось повысить от 99,965 до 99,994 мол.%. Анализ проводился криоскопическим методом [7]. Производительность установки в условиях вакуумной сублимации бензойной кислоты при давлении 2670 Па (20 мм рт. ст.) составила 14 г/ч, а при давлении 0,6 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) — 80 г/ч.

После двухкратной сублимации янтарной кислоты, предвари-

тельно очищенной четырехкратной перекристаллизацией из воды, содержание основного компонента в кислоте повысилось с 99,5 до 100,034 мол.%. Анализ производился методом дифференциально-потенциометрического титрования по методике, описанной в работе [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А. Перегонка. ИИЛ, 1954.
2. Mullin I. W. «Industr. Chem.», 1955, v. 31.
3. Walter R. I. «J. Chem. Educ.», 1968, v. 45, N 8.
4. Mallory F. B. «J. Chem. Educ.», 1962, v. 39, N 6.
5. Snow A. I. «Rev. Sci. Instrum.», 1952, v. 23, N 4.
6. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, вып. 14. «Производство химически чистых веществ методом сублимации в вакууме», М., НИИТХЭХим, 1972.
7. Александров Ю. И., Варганов В. П., Егоров И. И., Иванов А. К., Псавко Б. Р., Френкель И. М. Определение чистоты органических веществ по кривым плавления, ЖАХ, 1972 г., т. 27, вып. 3.
8. Bates R. G. «J. Res. NBS», 1957, v. 59, N 1.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ВВЕДЕНИЕ ПОПРАВКИ НА ТЕПЛОТУ ВРАЩЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАЛОРИМЕТРА С ВРАЩАЮЩЕЙСЯ БОМБОЙ

Поправка на теплоту вращения калориметрической бомбы вводится в основном двумя способами [1]. В первом случае она учитывается при определении теплового эквивалента калориметра, во втором — вводится как составная часть поправки на теплообмен.

Рассмотрим первый способ. Тепловой эквивалент калориметра определяется по бензойной кислоте, однако в отличие от обычного опыта в главном периоде спустя некоторое время после зажигания включается вращение бомбы, которое должно быть прекращено до окончания главного периода. Тепловой эквивалент калориметра H при этом определяется по формуле

$$H = \frac{\Delta U_b m + q_1 + q_2 + a\tau_r}{\Delta\theta}, \quad (1)$$

где ΔU_b — теплота сгорания бензойной кислоты в бомбовых условиях; m — масса навески бензойной кислоты; q_1 — теплота зажигания; q_2 — поправка на окисление азота; τ_r — время вращения бомбы в главном периоде; $\Delta\theta$ — подъем температуры в главном периоде, исправленный на теплообмен; a — количество теплоты, выделяющееся в единицу времени за счет вращения.

Формулу (1) можно записать так:

$$H = H_0 + \frac{a\tau_r}{\Delta\theta}, \quad (2)$$

где H_0 — тепловой эквивалент калориметра при отсутствии вращения.

Так как при определении теплоты сгорания исследуемого вещества вращение также заканчивается до окончания главного периода, то

$$\Delta U_0^* = \frac{\left(H_0 + \frac{a\tau_r}{\Delta\theta}\right) \Delta\theta^* - q_1^* - q_2^* - a\tau_r^*}{m^*} \quad (3)$$

Преобразуя выражение (3), получим

$$\Delta U_0^* = \frac{H_0\Delta\theta^* - q_1^* + q_2^* + a\left(\frac{\Delta\theta^*}{\Delta\theta}\tau_r - \tau_r^*\right)}{m^*} \quad (4)$$

Из (4) видно, что при соблюдении условия

$$\frac{\tau_r^*}{\tau_r} = \frac{\Delta\theta^*}{\Delta\theta} \quad (5)$$

поправка на вращение равна нулю. При определении теплового эквивалента калориметра и теплоты сгорания исследуемого вещества необходимо максимально сблизить подъемы температур, поэтому для выполнения условия (5) продолжительность вращения бомбы в этих опытах должна быть одинаковой. Однако из-за того, что вращение происходит только в части главного периода, возникает опасность, что не будет достигнуто равновесие между жидкой и газовой фазами и что жидкая фаза будет недостаточно гомогенна.

Рассмотрим второй способ. Вначале найдем поправку на теплообмен в калориметре с неподвижной бомбой

$$\Delta\theta = \theta_{\infty} - \theta_{\infty} - \delta\theta, \quad (6)$$

где $\delta\theta$ — поправка на теплообмен; θ_{∞} и θ_{∞} — начальная и конечная температура главного периода. Поправка на теплообмен в соответствии с законом Ньютона составляет

$$\delta\theta = k \int_{\tau_n}^{\tau_k} (\theta_{\infty} - \theta) d\tau, \quad (7)$$

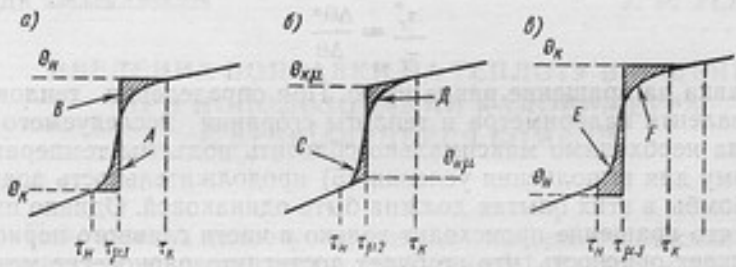
где τ_n и τ_k — время начала и конца главного периода, k — коэффициент теплоотдачи (константа охлаждения), θ_{∞} — предельная температура, к которой стремится калориметрическая система при $\tau \rightarrow \infty$; θ — температура в главном периоде.

Чаще всего при расчете поправки на теплообмен пользуются методами Реньо-Пфаундлера и Дикенсона. Так как метод Дикенсона позволяет определять поправку в калориметре не только со стационарной, но и с вращающейся бомбой, остановимся на нем подробнее.

В работе [2] Ганн проводит тщательный анализ различных вариантов метода Дикенсона. Первый вариант представляет собой классический метод Дикенсона. Сущность метода Дикенсона состоит в том, что главный период разбивается на два отрезка времени таким образом, что поправка на теплообмен на

* Величины, относящиеся к опыту сжигания исследуемого вещества.

первом отрезке определяется ходом температуры в начальной точке главного периода (Θ_n, τ_n), а на втором — ходом температуры в конечной точке главного периода (Θ_k, τ_k) (см. рисунок а). Задача сводится к нахождению границы раздела двух отрезков времени, т. е. к определению соответствующего момента времени $\tau_{\mu 1}$. Этот момент находится из условия равенства площадей A и B . Так как в этом варианте используется ход температуры в начальной и конечной точках главного периода, а не средний ход температуры в начальном и конечном периодах, то его целесооб-



Варианты метода Дикенсона

разнее применять графически, а не аналитически. Во втором варианте основная идея остается прежней, но исправленный подъем температур в главном периоде определяется разностью температур $\Theta_{\mu 1}$ и $\Theta_{\mu 2}$, полученных экстраполяцией экспонент начального и конечного периодов в область главного периода до момента времени $\tau_{\mu 2}$ (см. рисунок б). Момент времени $\tau_{\mu 2}$ определяется из условия равенства площадей C и D . Этот метод отличается большей точностью, так как он учитывает непостоянство хода температур в начальном и конечном периодах, однако он требует применения ЭВМ. Строго говоря, уравнения начального и конечного периодов представляют собой экспоненты. Так как показатели экспонент малы из-за небольшой величины константы охлаждения, входящей в них в качестве множителя, можно использовать разложение в ряд, и тогда кривые начального и конечного периодов аппроксимируются прямыми. На этом основан третий вариант метода Дикенсона, рассмотренный Ганном. В этом варианте прямые начального и конечного периодов экстраполируются в область главного периода до момента времени $\tau_{\mu 3}$. Момент времени $\tau_{\mu 3}$ определяется из условия равенства площадей E и F (см. рисунок в). Температуры $\bar{\Theta}_n$ и $\bar{\Theta}_k$ являются средними для начального и конечного периодов. Момент времени $\tau_{\mu 3}$ разбивает главный период на два отрезка времени. Теплообмен на каждом отрезке определяется средним ходом температур в начальном и конечном периоде соответственно.

При линейной аппроксимации начального и конечного периодов исправленный подъем температуры составляет

$$\Delta\theta' = \theta_{\kappa}' - \theta_{\pi}' - \lambda\theta', \quad (8)$$

где

$$\lambda\theta' = k' \int_{\tau_{\pi}}^{\tau_{\kappa}} (\theta_{\infty}' - \theta) d\tau, \quad (9)$$

$$k' = \frac{(g_{\pi}' - g_{\kappa}')}{(\bar{\theta}_{\kappa} - \bar{\theta}_{\pi})}; \quad (10)$$

$$\theta_{\infty}' = \bar{\theta}_{\kappa} + \frac{g_{\kappa}'}{k'} = \bar{\theta}_{\pi} + \frac{g_{\pi}'}{k'}. \quad (11)$$

Здесь θ_{π}' , θ_{κ}' , g_{π}' и g_{κ}' являются константами уравнений, аппроксимирующих начальный и конечный периоды

$$\theta = \theta_{\pi}' + g_{\pi}'(\tau - \tau_{\pi}), \quad (12)$$

$$\theta = \theta_{\kappa}' + g_{\kappa}'(\tau - \tau_{\kappa}), \quad (13)$$

и могут быть найдены методом наименьших квадратов [3]. Ход температуры (g_{π}' и g_{κ}') определяется по формуле

$$g = 6 \frac{(n-1)(\theta_n - \theta_1) + (n-3)(\theta_{n-1} - \theta_2) + \dots}{n(n^2-1)}, \quad (14)$$

где n — число отсчетов в начальном или конечном периоде. Исправленные температуры θ_{π}' и θ_{κ}' составляют

$$\theta_{\pi, \kappa}' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \theta_i \pm \left[\frac{(n-1)}{2} \right] g^*, \quad (15)$$

где i — i -й отсчет температуры в начальном или конечном периоде.

Разность двух значений исправленного подъема температуры (при рассмотрении теплообмена в общем случае без допущений, упрощающих вычисления, и по третьему варианту), если пренебречь малой разностью между $\delta\theta$ и $\delta\theta'$, составляет

$$\Delta\theta - \Delta\theta' = (\theta_{\kappa} - \theta_{\kappa}') - (\theta_{\pi} - \theta_{\pi}'). \quad (16)$$

В большинстве случаев эту разность можно считать достаточно постоянной и достаточно малой и использовать $\Delta\theta'$ вместо $\Delta\theta$.

Перейдем к аналитическому описанию третьей модификации метода Дикенсона. Момент времени $\tau_{\mu 3}$ для этого случая определится как

$$\int_{\tau_{\pi}}^{\tau_{\mu 3}} (\theta - \bar{\theta}_{\pi}) d\tau = \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_{\kappa}} (\bar{\theta}_{\kappa} - \theta) d\tau. \quad (17)$$

Выражение (8) для исправленного подъема температуры запишем в удобном для преобразований виде

* Плюс берется при нахождении θ_{π}' , минус — при нахождении θ_{κ}' .

$$\Delta\theta' = \theta_k' - \theta_n' - k' \left[\int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} (\theta_\infty' - \theta + \bar{\theta}_n - \bar{\theta}_n) d\tau + \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_k} (\theta_\infty' - \theta + \bar{\theta}_k - \bar{\theta}_k) d\tau \right]. \quad (18)$$

В соответствии с условием (17) запишем (18) так:

$$\Delta\theta' = \theta_k' - \theta_n' - k' (\theta_\infty' - \bar{\theta}_n) (\tau_{\mu 3} - \tau_n) - k' (\theta_\infty' - \bar{\theta}_k) (\tau_k - \tau_{\mu 3}). \quad (19)$$

С учетом, что

$$g_n' = k' (\theta_\infty' - \bar{\theta}_n'), \quad (20)$$

$$g_k' = k' (\theta_\infty' - \bar{\theta}_k), \quad (21)$$

выражение (19) для исправленного подъема температуры примет окончательный вид

$$\Delta\theta' = \theta_k' + g_k' (\tau_{\mu 3} - \tau_k) - \theta_n' - g_n' (\tau_{\mu 3} - \tau_n). \quad (22)$$

Выражение для $\tau_{\mu 3}$ можно найти из условия (17) [4]

$$\tau_{\mu 3} = \tau_k - \left[\frac{1}{(\bar{\theta}_k - \bar{\theta}_n)} \right] \int_{\tau_n}^{\tau_k} (\theta - \bar{\theta}_n) d\tau$$

или

$$\tau_{\mu 3} = \tau_n + \left[\frac{1}{(\bar{\theta}_k - \bar{\theta}_n)} \right] \int_{\tau_n}^{\tau_k} (\bar{\theta}_k - \theta) d\tau.$$

Раскрывая интегралы в этих уравнениях по формуле трапеций, получим

$$\tau_{\mu 3} = \tau_k - \left[\frac{1}{(\bar{\theta}_k - \bar{\theta}_n)} \right] \left[\left(\frac{\theta_n' + \theta_k'}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} \theta_i \right) \Delta\tau - \bar{\theta}_n (\tau_k - \tau_n) \right] \quad (23)$$

или

$$\tau_{\mu 3} = \tau_n + \left[\frac{1}{(\bar{\theta}_k - \bar{\theta}_n)} \right] \left[\bar{\theta}_k (\tau_k - \tau_n) - \left(\frac{\theta_n' + \theta_k'}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} \theta_i \right) \Delta\tau \right], \quad (24)$$

где θ_n' и θ_k' — нулевой и n -й отсчеты главного периода.

Рассмотрим возможность применения последнего варианта метода Дикенсона для калориметра с вращающейся бомбой. Предположим, что вращение начинается в момент $\tau_{\mu 3}$ и продолжается до конца опыта. Тогда выражение (21) преобразуется к виду

$$g_k' = y + k' (\theta_\infty' - \bar{\theta}_k), \quad (25)$$

где y — постоянный ход температуры, обусловленный вращением бомбы.

Поправка на теплообмен будет иметь следующий вид:

$$\delta\theta' = \int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} k' (\theta'_\infty - \theta) d\tau + \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_k} [y + k' (\theta'_\infty - \theta)] d\tau. \quad (26)$$

Преобразуем выражение (26) способом, аналогичным использованному при отсутствии вращения,

$$\begin{aligned} \delta\theta' &= \int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} k' (\theta'_\infty - \theta + \bar{\theta}_n - \bar{\theta}_n) d\tau + \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_k} [y + k' (\theta'_\infty - \\ &- \theta + \bar{\theta}_k - \bar{\theta}_k)] d\tau = \int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} k' (\theta'_\infty - \bar{\theta}_n) d\tau + \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_k} [y + \\ &+ k' (\theta'_\infty - \bar{\theta}_k)] d\tau - \int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} k' (\theta - \bar{\theta}_n) d\tau + \\ &+ \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_k} k' (\bar{\theta}_k - \theta) d\tau. \end{aligned} \quad (27)$$

С учетом условия (17) и уравнений (20) и (25) поправка на теплообмен $\delta\theta'$ составит

$$\delta\theta' = g_n' (\tau_{\mu 3} - \tau_n) + g_k' (\tau_k - \tau_{\mu 3}). \quad (28)$$

Как видно из уравнения (28), побочный тепловой эффект, обусловленный вращением калориметрической бомбы, рассчитывается как часть поправки на теплообмен: он учитывается ходом температуры в конечном периоде. Кроме того, из сравнения (28) и (22) следует, что структура поправки на теплообмен не изменилась. Надо подчеркнуть, что эти выводы справедливы только для случая, когда вращение бомбы включают в момент времени $\tau_{\mu 3}$. Однако экспериментально установлено, что включение вращения в момент времени может привести к гашению пламени. Учитывая это, Коке [5] предложил включать вращение с задержкой по отношению к моменту τ_{μ} , что приводит к изменению структуры поправки на теплообмен. Поправка на задержку вращения рассчитывалась, исходя из времени задержки и хода температуры, обусловленного вращением. Правомерность такого способа учета теплоты вращения можно показать аналитически

$$\begin{aligned} \delta\theta' &= \int_{\tau_n}^{\tau_{sp}} k' (\theta'_\infty - \theta) d\tau + \int_{\tau_{sp}}^{\tau_k} [y + k' (\theta'_\infty - \theta)] d\tau = \\ &= \int_{\tau_n}^{\tau_{\mu 3}} k' (\theta'_\infty - \theta) d\tau + \int_{\tau_{\mu 3}}^{\tau_{sp}} [k' (\theta'_\infty - \theta) + y - y] d\tau + \end{aligned}$$

$$+ \int_{\tau_{\text{вр}}}^{\tau_x} [y + k'(\Theta_{\infty} - \Theta)] d\tau. \quad (29)$$

Осуществляя переход, аналогичный переходу от (27) к (28), получим

$$\delta\Theta' = g_n'(\tau_{\text{рз}} - \tau_n) + g_x'(\tau_x - \tau_{\text{рз}}) - y(\tau_{\text{вр}} - \tau_{\text{рз}}). \quad (30)$$

Ход температуры, обусловленный вращением, можно определить из двух опытов (один с вращением, другой без вращения), как это рекомендуют Колесов и Скуратов [6].

$$y = (k^* - k)(\bar{\Theta}_n^* - \bar{\Theta}_0^*), \quad (31)$$

где k — константа охлаждения; k^* — величина, вычисляемая по формуле (10) для опыта с вращением; $\bar{\Theta}_0^*$ и $\bar{\Theta}_n^*$ — средние температуры начального и конечного периодов для опыта с вращением.

Способ, использованный Коксом [5] для учета теплоты вращения, представляется наиболее целесообразным. Вращение бомбы включается в любой момент главного периода и продолжается до конца опыта. Момент времени $\tau_{\text{рз}}$ определяется по любой из формул (23) или (24). Ход температуры, обусловленный вращением, для данного калориметра определяется заранее из холостых опытов. Поправка на теплообмен вычисляется по формуле (30), теплота вращения учитывается как часть этой поправки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Good W. D., Scott D. W., Waddington G. «J. Phys. Chem.», 1956, v. 60.
2. Gunn S. R. «J. Chem. Therm.», 1971, v. 3.
3. Coops I., Jessup R. S., Van Nes K. Calibrations of calorimeters for reactions in a bomb at constant volume, «Chap. 3 in «Experimental Thermochemistry, Rossini F. D.: editor. Interscience N. Y. 1956.
4. Hubbard W. N., Scott D. W., Waddington G. «J. Phys. Chem.», 1954, v. 58.
5. Cox J. D. «Trans. Faraday Soc.», 1964, v. 60.
6. Колесов В. П., Скуратов С. М. Об учете влияния побочных процессов в калориметрических измерениях. ЖФХ, 1959, т. 33.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

УСТРОЙСТВО АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПОКАЗАНИЙ ДЕКАД КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МОСТА

Для точного измерения температуры калориметрической системы при сжигании или градуировании широко применяются платиновые термометры сопротивления, включенные в схему моста постоянного тока [1, 2]. Сопротивление термометра, а следовательно, и температура отсчитываются непосредственно по показаниям декад калориметрического моста в момент его равновесия (нулевой метод измерения). При длительных и быстроизменяющихся тепловых процессах оператор в определенные моменты времени должен не только сбалансировать мост, но и произвести отсчет и запись показаний его декад. Предлагаемое устройство автоматической регистрации показаний декад калориметрического моста облегчает работу оператора и устраняет возможность появления ошибок. Это устройство может использоваться также на потенциометрах и других курбельных приборах, использующих нулевой метод измерений.

Прежде чем приступить к описанию устройства, необходимо отметить конструктивные особенности декад калориметрического моста УМК-1 [2]. Регулируемое плечо моста состоит из пяти декад. Первая декада позволяет изменять сопротивление плеча моста от 25 до 27 Ом с ценой деления 0,1 Ом. Остальные декады имеют по 11 фиксированных положений от 0 до 10 с ценой деления 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001 Ом соответственно, так что 10 единиц каждой последующей декады составляют одну единицу предыдущей декады. Например, число 25,99910 соответствует числу 26,0000. Для удобства расчета калориметрического опыта автоматическое устройство должно выполнять также операцию перевода 10 единиц последующей декады в одну единицу предыдущей декады, т. е. показывать исправленное значение измеряемой величины.

Принципиальная электрическая схема устройства изображена на рис. 1. Временные диаграммы, поясняющие работу схемы, приведены на рис. 2. С приходом запускающего импульса (электрический сигнал, поступающий с пульта управления калориметром в момент времени, соответствующий началу опыта)

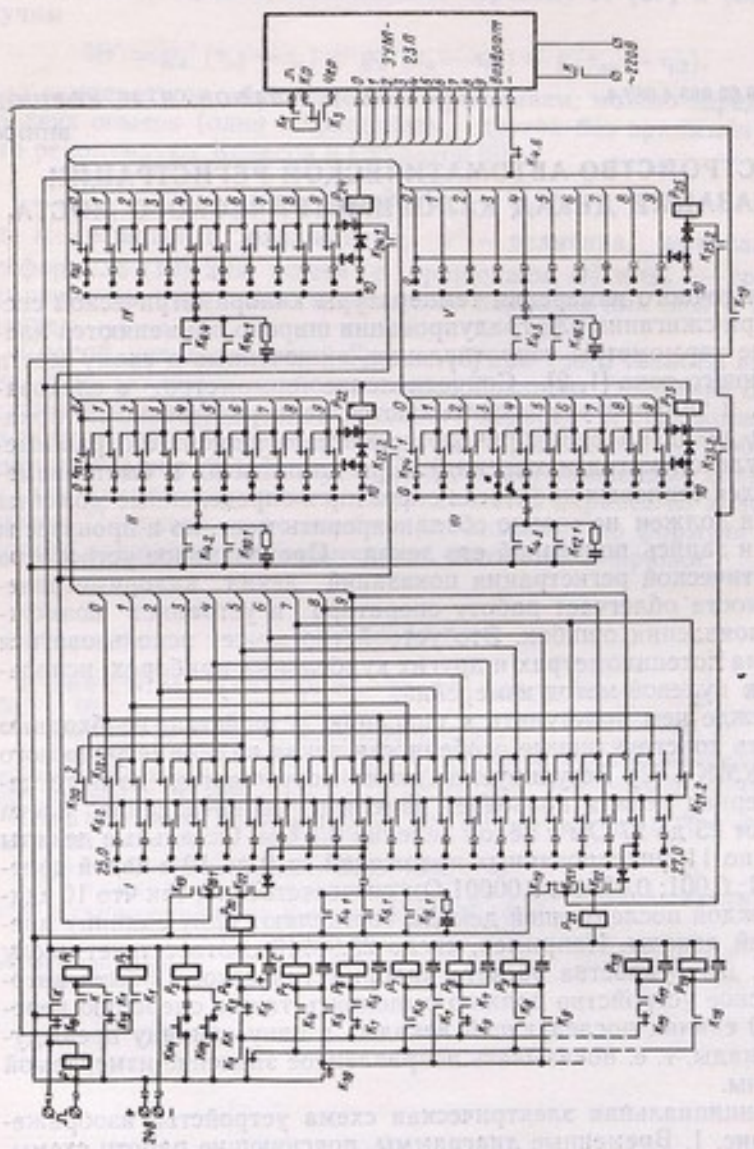


Рис. 1. Функциональная схема

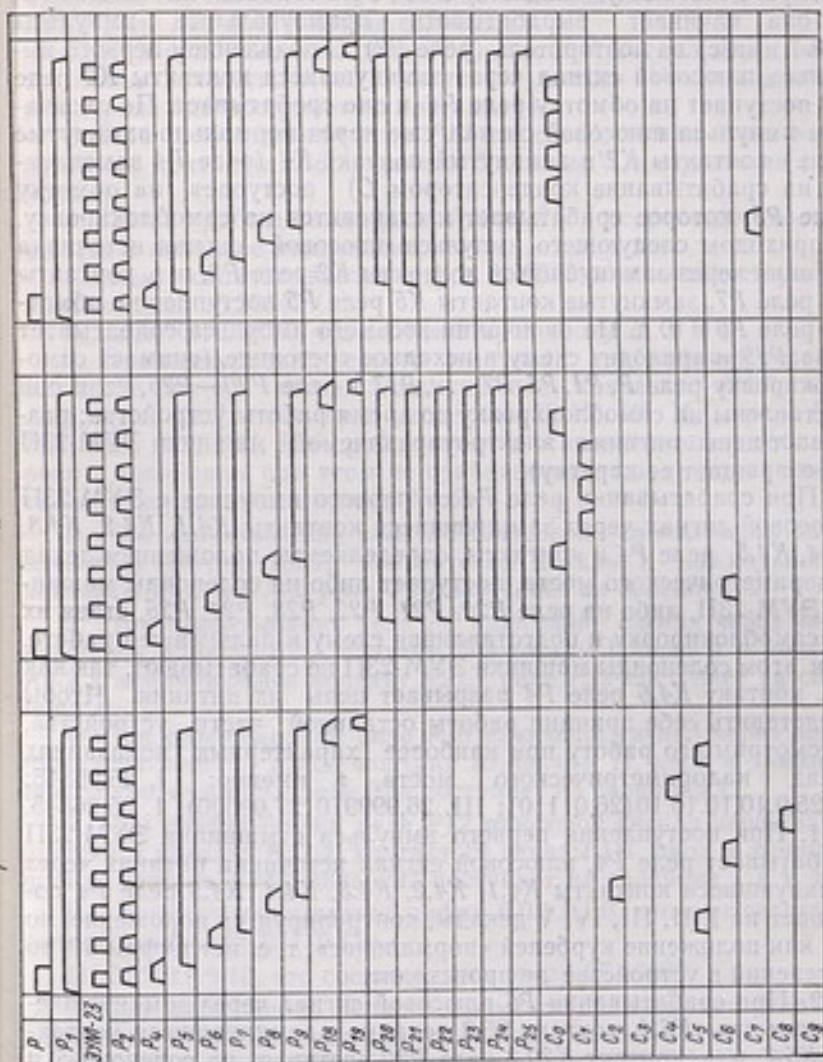


Рис. 2. Временные диаграммы для трех случаев:
C₀ — C₉ — соленоиды инфрочитающей машины ЗУМ-23П

срабатывает реле *P* и становится на самоблокировку, подключая плюсовой сигнал источника через замкнувшиеся контакты *K* реле *P* на обмотку реле *P1*, которая также срабатывает и становится на самоблокировку. Одновременно на электроуправляемую печатающую машинку ЭУМ-23П подается питание 220 В, и она начинает вырабатывать прямоугольные импульсы ($j=7$ имп/с) на повторитель (реле *P2*). С появлением первого импульса плюсовой сигнал через замкнувшиеся контакты *K2* реле *P2* поступает на обмотку реле *P4* и оно срабатывает. По окончании импульса плюсовой сигнал уже через нормально-замкнутые (н.з.) контакты *K2* и замкнутый контакт *K4* (реле *P4* замедленно на срабатывание конденсатором *C*) поступает на обмотку реле *P5*, которое срабатывает и становится на самоблокировку. С приходом следующего импульса плюсовой сигнал источника питания через замкнувшиеся контакты *K2* реле *P2*, н.з. контакты *K7* реле *P7*, замкнутые контакты *K5* реле *P5* поступает на обмотку реле *P6* и т. д. По окончании восьмого импульса срабатывает реле *P19* и приводит схему в исходное состояние (снимает самоблокировку реле *P, P1, P5, P7, ..., P17* и реле *P20—P25*, если они поставлены на самоблокировку во время работы устройства; разрывает цепь питания электроуправляемой машинки ЭУМ-23П и возвращает ее каретку).

При срабатывании реле *P4* от первого импульса с ЭУМ-23П плюсовой сигнал через замкнувшиеся контакты *K4.1, K4.2, K4.3, K4.4, K4.5*, реле *P4* и контакты, определяемые положением декад калориметрического моста, поступает либо на соленоиды машинки ЭУМ-23П, либо на реле *P20, P21, P22, P23, P24, P25*, ставя их на самоблокировку и подготавливая схему к дальнейшей работе. При этом соленоиды машинки ЭУМ-23П не срабатывают, так как н.з. контакт *K4.6* реле *P4* разрывает цепь их питания. Чтобы представить себе принцип работы остальной части устройства, рассмотрим его работу при наиболее характерных показаниях декад калориметрического моста, а именно: I. 25,26845; II. 25,9.10,10.10.10(26,01110); III. 26,999910(27,00000). I. 25,26845.

1. При поступлении первого импульса с машинки ЭУМ-23П срабатывает реле *P4*, плюсовой сигнал источника питания через замкнувшиеся контакты *K4.1, K4.2, K4.3, K4.4, K4.5* реле *P4* поступает на I, II, III, IV, V декады, контролируя их положение, но так как положение курбелей «нормальное», т. е. нет цифры 10, то изменений в устройстве не происходит.

2. При срабатывании *P6* плюсовой сигнал через замкнувшиеся контакты *K6.1*, контакт 25,2 декады I, замкнувшиеся контакты *K6.2*, н.з. контакт *K20.2* реле *P20* поступает на соленоид 5 и машинка отпечатывает цифру 5.

3. При срабатывании реле *P8* плюсовой сигнал через замкнувшиеся контакты *K8.1*, контакт 25,2 декады I, н.з. контакт *K6.2*, н.з. контакт *K22.1* реле *P22* поступает на соленоид 2 и машинка отпечатывает цифру 2.

4. При срабатывании реле *P10* плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K10.1*, контакт 6 декады II, н. з. контакт *K23.1* реле *P23* поступает на соленоид 6.

5. При срабатывании реле *P12* плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K12.1*, контакт 8 декады III, н. з. контакт *K24.1* реле *P24* поступает на соленоид 8.

6. При срабатывании реле *P14* плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K14.1*, контакт 4 декады IV, н. з. контакт *K25.1* реле *P25* поступает на соленоид 4.

7. При срабатывании реле *P16* плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K16.1*, контакт 5 декады V поступает на соленоид 5.

8. После срабатывания реле *P18* и *P19* устройство возвращается в исходное положение.

На ленте отпечатывается цифра 5,26845, что соответствует сопротивлению 25.26845 Ом.

II. 25.9.10.10.10.10, что соответствует числу 26,01110.

1. При поступлении первого импульса срабатывает реле *P4*, плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K4.1*, *K4.2*, *K4.3*, *K4.4*, *K4.5*, поступает на декады V, IV, III, II, I, реле *P25*, *P24*, *P23*, *P22*, *P21*, *P20* срабатывают и становятся на самоблокировку, соленоиды при этом не срабатывают, так как цепь их питания разорвана контактами *K4.6*.

2. При срабатывании реле *P6* плюсовой сигнал через замкнутый контакт *K6.1*, контакт 25,9 декады I, замкнутый контакт *K6.2* и *K20.2* реле *P20* поступает на соленоид 6.

3. При срабатывании реле *P8* плюсовой сигнал через замкнутый контакт *K8.1*, контакт 25,9 декады I, через н. з. контакт *K6.2* и замкнутый контакт *K22.1* реле *P22* поступает на соленоид 0.

4. При срабатывании реле *P10* плюсовой сигнал через замкнутый контакт *K10.1*, контакт 10 декады II, диод и замкнутый контакт *K23.1* реле *P23* поступает на соленоид 1.

5. При срабатывании реле *P12* плюсовой сигнал через замкнутый контакт *K12.1*, контакт 10 декады III, диод и замкнутый контакт *K24.1* реле *P24* поступает на соленоид 1 и т. д.

На ленте отпечатывается цифра 6,0.1.1.1.0, что соответствует сопротивлению 26.01110 Ом.

III. 26.9.9.9.9.10, что соответствует числу 27,00000.

1. При поступлении первого импульса срабатывает реле *P4*, плюсовой сигнал источника питания через замкнутые контакты *K4.1*, *K4.2*, *K4.3*, *K4.4*, *K4.5* поступает на I, II, III, IV, V декады. При этом реле *P2* срабатывает, становится на самоблокировку и через замкнутые контакты *K25.1* включает реле *P24*, которое также становится на самоблокировку. По этому же принципу срабатывают и становятся на самоблокировку реле *P23*, *P22*, *P21*, *P20*.

2. При срабатывании реле *P6* плюсовой сигнал через замкнутые контакты *K6.1*, контакт 26,9 декады I, замкнутые контакты *K6.2* и *K21.2* реле *P21* поступает на соленоид 7.

3. При срабатывании *P8* плюсовой сигнал через замкнутый контакт *K8.1*, контакт 26,9 декады I, н. з. контакт *K6.2*, замкнутый контакт *K22.1* реле *P22* поступает на соленоид 0 и т. д.

На ленте отпечатывается цифра 7,00000, что соответствует сопротивлению 27,00000 Ом.

Главный период калориметрического опыта может быть выделен цветом печати. Для этого служат кнопки *Кн.1* *Кн.2* и реле *P3*. С первым отсчетом главного периода оператор нажимает кнопку *Кн.1*, реле *P3* срабатывает и становится на самоблокировку, при этом срабатывают контакты *K3*, изменяя цвет цифр печати. С последним отсчетом главного периода оператор нажимает кнопку *Кн.2*, при этом реле *P3* обесточивается и цвет печати становится первоначальным.

Устройство выполнено в виде отдельного блока, соединяющегося при помощи разъемных шлангов с калориметрическим мостом и цифрпечатающей машинкой ЭУМ-23П. На каждую декаду калориметрического моста ставятся дублирующие контактные группы. Вместо цифрпечатающей машинки ЭУМ-23П можно использовать ленточный перфоратор ПЛ-80 или ПЛ-150. Тогда показания декад калориметрического моста зашифровываются на перфоленте, и расчет калориметрического моста может быть выполнен на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954.
2. Микина В. Д. Создание эталонной образцовой и рабочей калориметрической аппаратуры для измерения теплоты сгорания веществ. Автореф. дисс. Л., ВНИИМ, 1971.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ БЕСКОНТАКТНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ

При аттестации образцовых веществ электрическое градуирование калориметра (определение теплового эквивалента) производится на стенде, широко применяющемся в практике калориметрических измерений (рис. 1). Так как эта схема описана в литературе [1, 2], не будем останавливаться на принципе ее работы и назначении отдельных элементов, а рассмотрим лишь переключатель 3. Обычно в качестве переключателя используется специальное устройство, которое выполняет следующие функции:

1) автоматически переключает источник питания с балластного сопротивления R_6 на градуировочный нагреватель $R_{гп}$ с минимальным временем разрыва цепи источника питания в строго фиксированный момент времени;

2) отключает источник питания от градуировочного нагревателя $R_{гп}$ через заданный интервал времени, одинаковый для всех опытов;

3) включает и выключает цепь хронографа, одновременно подключая и отключая источник питания от градуировочного нагревателя.

Такой переключатель строится на базе реле времени, которое имеет контактные группы для включения и выключения градуировочного нагревателя и хронографа. Выпускаемые промышленностью ре-

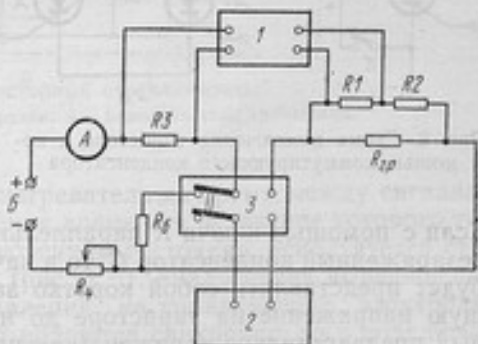


Рис. 1. Схема электрической градуировки калориметра:

$R_{гп}$ — градуировочный нагреватель; R_1, R_2 — делитель напряжения (образцовое сопротивление); R_3 — токовая катушка (образцовое сопротивление); R_6 — балластное сопротивление; R_4 — реостат; B — источник питания; A — амперметр; 1 — потенциометр; 2 — устройство для измерения интервала времени; 3 — переключатель.

ле времени и электромагнитные реле не пригодны для этих целей, так как из-за неточной выдержки времени и быстродействия, а также недостаточной механической тепловой стойкости переключающих контактов синхронность включения и выключения нарушается. В калориметрической лаборатории ВНИИМ в качестве переключателя при градуировке эталонного калориметра используется специальное устройство электромеханического типа [3]. Однако оно сложно в изготовлении, настройке и не лишено недостатков, присущих электромеханическим переключателям.

Предлагаемое устройство, построенное на принципе бесконтактного переключения электрических цепей, обладает большим быстродействием, синхронностью переключения и высокой надежностью. При бесконтактном переключении в качестве силовых переключающих элементов используются тиристоры — управляемые полупроводниковые вентили. По сравнению с электромеханическими реле тиристор обладает большей надежностью и быстродействием. Он может работать при очень больших токах (сотни ампер) и более высоких обратных напряжениях. Существенным недостатком тиристоров является то, что они не могут быть выключены с помощью управляющего сигнала в цепях постоянного тока.

Тиристор, находящийся в проводящем состоянии, можно выключить, уменьшив анодный ток ниже тока удержания, либо подавая обратное анодное напряжение. При работе тиристора цепи постоянного тока для его выключения требуется специальная схема. В описываемой схеме для выключения тиристора применяется коммутирующий конденсатор (рис. 2) [4—6].

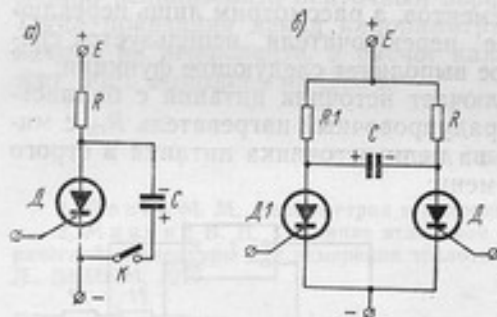


Рис. 2. Схема выключения тиристора с помощью коммутирующего конденсатора

Если с помощью ключа K параллельно тиристорам D подключить незаряженный конденсатор C , то в начальный момент времени он будет представлять собой коротко замкнутую цепь, уменьшающую напряжение на тиристоре до нуля. Если же конденсатор был предварительно заряжен (как показано на рис. 2), а затем подключен к тиристору с помощью ключа K , то через тиристор пройдет импульс тока отрицательной полярности, вследствие чего тиристор выключится. Ключ K можно заменить тиристором $D1$. Если тиристор D включен, то конденсатор C зарядится так, как показано на рис. 2, б. При поступлении сигнала управления на управляющий электрод тиристора $D1$ последний включается и левая обкладка конденсатора C присоединяется к катоду

ду тиристора $Д1$. Вследствие этого напряжение на аноде тиристора $Д$ мгновенно уменьшается до напряжения источника питания — E . Через тиристор $Д$ будет протекать обратный ток, в результате чего тиристор выключается (за единицы микросекунд). Если вместо R включить градуировочный нагреватель $R_{гр}$, а вместо R_1 — балластную нагрузку R_6 (рис. 3), то схема будет выполнять роль переключателя. Подавая сигналы управления на управляющие электроды тиристоров $Д$ и $Д1$ через заданный интервал времени, можно обеспечить подключение источника пита-

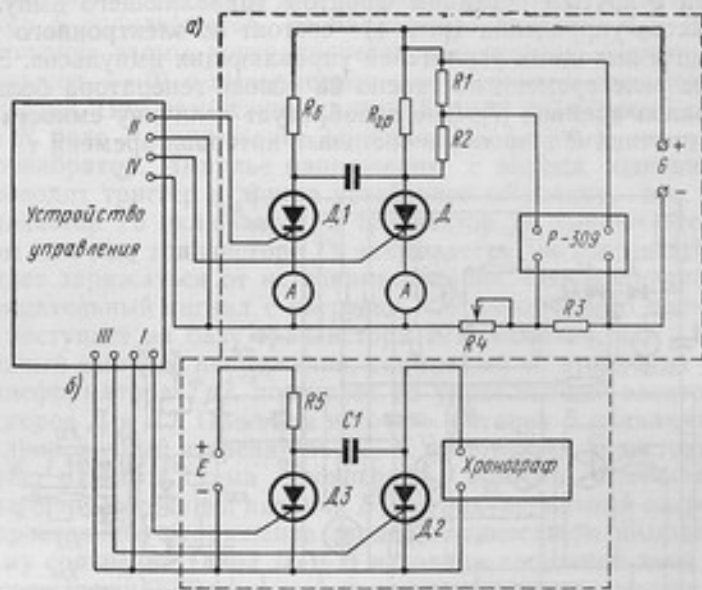


Рис. 3. Тиристорный переключатель:
а — переключатель нагрузки; б — переключатель хронографа

ния B на градуировочный нагреватель за время между сигналами управления. Для измерения времени τ , в течение которого тиристор $Д$ находится во включенном состоянии, используется схема включения хронографа (рис. 3, б), аналогичная вышеописанной. Так как сигналы управления на управляющие электроды тиристоров $Д$, $Д2$ и $Д1$, $Д3$ подаются синхронно, то с подключением градуировочного нагревателя $R_{гр}$ к источнику питания B включается в работу хронограф, который фиксирует время τ . Устройство управления позволяет вырабатывать управляющий сигнал, удобный для включения тиристоров. В принципе включение тиристора можно производить постоянным током управления, но при этом момент включения будет зависеть от температуры окружающей среды, так как характеристика зажигания тиристо-

ра изменяется с изменением температуры. Для исключения влияния температуры и получения стабильного момента включения тиристора схема управления должна вырабатывать управляющий сигнал в виде импульса определенной длительности, амплитуды и с достаточно крутым передним фронтом. Устройство может выполняться на электромагнитных элементах, электронных лампах и полупроводниковых приборах. Наибольшее распространение получили полупроводниковые элементы, так как с помощью их можно создавать сравнительно простые и безынерционные устройства с крутым передним фронтом управляющего импульса. Устройство управления (рис. 4) состоит из электронного реле времени и выходных усилителей управляющих импульсов. Электронное реле времени построено на основе генератора больших интервалов времени [7]. Оно преобразует величину емкости C и сопротивления R в пропорциональный интервал времени t .

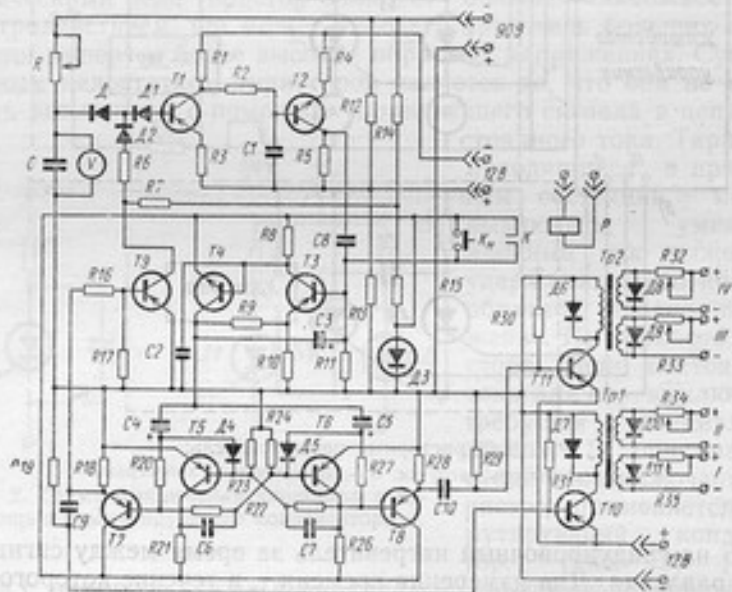


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема устройства управления

Реле времени состоит из времязадающей цепочки, сравнивающего устройства на диоде $D1$, усилителя постоянного тока на транзисторах $T1$ и $T2$, мультивибратора (ждущий мультивибратор) на транзисторах $T3$ и $T4$, триггера на транзисторах $T5$ и $T6$, согласующих элементов (эмиттерный повторитель) на транзисторах $T7$ и $T8$, ключа на транзисторе $T9$. Выходные усилители управляющих сигналов выполнены на транзисторах $T10$ и $T11$, работающих в ключевом режиме.

При исходном положении схемы триггер находится в одном из устойчивых состояний, при котором транзистор $T5$ выключен, а транзистор $T6$ включен. Отрицательный сигнал с нагрузки $R18$ эмиттерного повторителя $T7$ поступает на базу транзистора $T9$, поддерживая его во включенном состоянии. Конденсатор C разряжен. Этот же сигнал дифференцируется с помощью цепочки $R19, C9$ и подается на усилитель мощности на транзисторе $T10$, который затем открывается. Положительный импульс напряжения с вторичной обмотки $Tr1$ поступает на управляющие электроды тиристоров $D1$ и $D3$, открывая их. При этом источник питания B подключается на балластную нагрузку R_6 . Исходное положение схемы контролируется вольтметром (конденсатор C разряжен, $u=0$) и амперметром, включенным в цепь балластной нагрузки. При замыкании кнопки Kn или дублирующих контактов K реле P напряжение от источника питания поступает на одновибратор. Импульс напряжения с выхода одновибратора переводит триггер в другое устойчивое состояние, при котором транзистор $T5$ включается, а транзистор $T6$ выключается. При этом ключ на транзисторе $T9$ закрывается, и конденсатор C начинает заряжаться от источника питания. Одновременно с этим отрицательный сигнал с нагрузки $R28$ эмиттерного повторителя $T8$ поступает на базу транзистора $T11$, включая его. Положительный импульс напряжения, снимаемый со вторичных обмоток трансформатора $Tr2$, поступает на управляющие электроды тиристоров D и $D2$. При этом источник питания B подключается на градуировочный нагреватель $R_{гр}$. С включением тиристора $D2$ начинает работать схема хронографа, которая отмечает время включения источника питания B на градуировочный нагреватель. Возрастающее напряжение заряда конденсатора C подается на схему сравнения (диод $D1$). В исходном состоянии диод $D1$ выключен отрицательным напряжением, которое снимается с делителя $R12, R3$. Как только напряжение на конденсаторе C станет равным запирающему напряжению, диоды $D1$ и $D2$ включаются. Транзисторы $T1$ и $T2$ включаются, выходной сигнал с коллекторной нагрузки транзистора $T2$ запускает одновибратор, который переводит триггер в исходное состояние. Положительный импульс напряжения, снимаемый в выходных обмотках трансформатора $Tr1$, поступает на управляющие электроды тиристоров $D1$ и $D3$, включая их. При этом источник питания B снова переключается на балластную нагрузку R_6 , а хронограф отмечает момент включения градуировочного нагревателя. Диоды $D6$ и $D7$ служат для снятия перенапряжений на триодах $T10, T11$. Диоды $D8—D11$ предохраняют управляющие электроды соответствующих тиристоров от отрицательных управляющих импульсов. Сопротивления $R32—R35$ ограничивают ток в цепях управляющих электродов тиристоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Изд. МГУ, 1966.
3. Микина В. Д. Создание эталонной образцовой и рабочей калориметрической аппаратуры для измерения теплоты сгорания веществ. Автореф. диссерт. Л., ВНИИМ., 1971.
4. Полупроводниковые приборы и их применение. Сб. под ред. Я. А. Федотова, вып. 19. «Советское радио», 1968.
5. Вершин В. Е. Быстродействующие полупроводниковые переключатели. «Библиотека по автоматике», вып. 136. «Энергия», 1965.
6. Щедри М. Б., Генин Г. А. Триггер на тиристорах. Авт. свид. № 190415. «Бюллетень изобретений», 1967, № 7.
7. Мухомелешвили Г. Н., Бахтадзе З. И. Генератор больших интервалов времени и реле времени высокой точности. ПТЭ, 1963, № 3.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ТРАНЗИСТОРНЫЕ УСИЛИТЕЛИ МОЩНОСТИ ДЛЯ ПИТАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

В системах автоматического регулирования температуры широко применяются регуляторы типов ВРТ и КП1 с унифицированным токовым выходом 0—5 мА, который используется для управления усилителями мощности. Выпускаемые промышленностью тиристорные усилители на номинальную мощность 15 кВт не могут использоваться при низкоомной нагрузке и небольших мощностях. Магнитные усилители нецелесообразно применять при больших мощностях из-за их габаритов и массы. Как показывает опыт ВНИИМ, для мощностей до 150 Вт наиболее пригодны транзисторные усилители, которые по сравнению с магнитными такой же мощности имеют значительно меньшую массу и габариты. К сожалению, транзисторные усилители для питания нагревательных устройств не выпускаются.

Во ВНИИМ разработан и испытан вариант схемы транзисторного усилителя для устройств, применяемых при теплофизических измерениях. При разработке учитывалось, что для питания нагревательных устройств важно обеспечить пропорциональность между эффективным значением напряжения на нагрузке и величиной выходного сигнала регулятора. Схема выполнена на основе усилителя переменного тока и состоит из каскада преобразования сигнала постоянного тока в переменное напряжение с частотой 50 Гц и каскада усиления по мощности. Каскад преобразования (рис. 1) включает транзисторы $T1$ и $T2$, базовые обмотки II и III на трансформаторе $Tr1$ и трансформатор $Tr2$. Транзисторы $T1$ и $T2$ попеременно включаются с частотой 50 Гц коммутирующим напряжением 1—2 В, которое подводится с обмоток II и III трансформатора $Tr1$. При этом выходной ток регулятора, подводимый к клеммам $K1$ и $K2$, протекает по открытому в данный полупериод транзистору и примыкающей к нему половине первичной обмотки трансформатора $Tr2$. На обмотках III и IV трансформатора $Tr2$ возникает напряжение, амплитуда

которого меняется от 0 до 0,6 В в зависимости от выходного сигнала регулятора. Транзисторы $T3$ и $T4$ включены в схему так, что питание их осуществляется переменным напряжением. Выпрямители и фильтры отсутствуют. Для работы транзисторов $T3$ и $T4$ необходимо, чтобы напряжения на обмотках III и IV, открывающие транзисторы, совпадали по фазе с питающим напряжением. Последовательно с коллекторами транзисторов установлены диоды $D1$ и $D2$, предохраняющие транзисторы от напря-

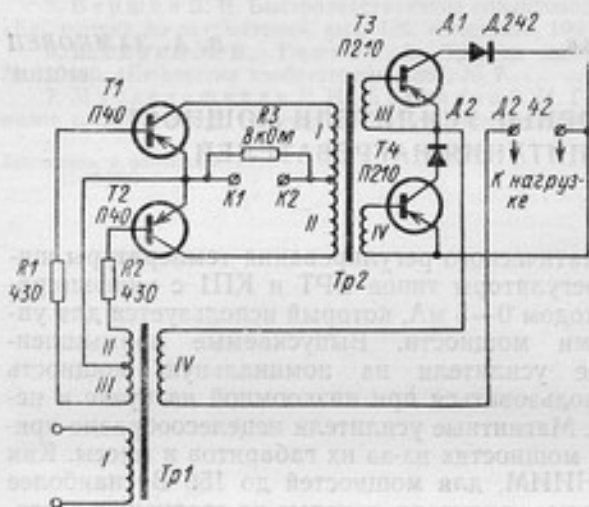


Рис. 1. Схема усилителя

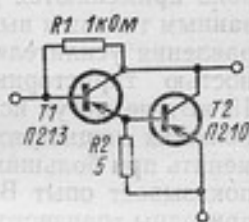


Рис. 2. Составной транзистор

жения с обратным знаком. Это позволяет применять питающее напряжение, предельно допустимое для выбранного типа транзисторов. Сопротивления $R1$ и $R2$ ограничивают и выравнивают токи баз транзисторов $T1$ и $T2$. Сопротивлением $R3$ можно изменять выходную характеристику усилителя, т. е. зависимость тока нагрузки от выходного тока регулятора. В усилителе, рассчитанном на максимальную мощность от 50 до 150 Вт, для увеличения коэффициента усиления транзисторов следует применять составные транзисторы (рис. 2). Транзистор $T1$ — средней мощности типа П201 или П213. Транзистор $T2$ — мощный типа П-210 или П-217, устанавливается на теплоотводящем радиаторе с рассеивающей поверхностью не менее 600 см².

Усилители рассчитаны на работу с нагрузкой 7—12 Ом. При других нагрузках мощность, отдаваемая усилителем, уменьшается. Для повышения мощности нагрузку следует включать через согласующий трансформатор. Учитывая специфику работы согласующего трансформатора, можно пользоваться упрощенными

формулами. Так, сечение трансформаторного железа $S=1,4\sqrt{P}$ (S — сечение железа, см²; P — максимальная мощность, Вт). Количество витков первичной обмотки $w_1=1000/S$, вторичной — $w_2=w_1 \cdot 0,3\sqrt{R_n}$ (R_n — сопротивление нагрузки, Ом).

Силовой трансформатор $Tr1$ рассчитывается по общепринятой методике в зависимости от мощности усилителя. Трансформатор $Tr2$ выполняется на железе сечением 1,5—2 см². Обмотки трансформатора I и II имеют по 3000 витков из ПЭЛ диаметром 0,1 мм; обмотки III и IV — по 100 витков из ПЭЛ диаметром 0,31 мм.

Усилитель рассчитан на мощность 50 Вт. Габаритные размеры 200×150×100 мм, масса 2,5 кг.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

№ п/п	Сигналы	Сигналы	Сигналы	Сигналы	Сигналы	Сигналы
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—

II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.212.2.081.7:546.72—421

О. А. СЕРГЕЕВ, Т. З. ЧАДОВИЧ

ВНИИМ

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖЕЛЕЗА АРМКО

Железо Армко содержит от 99,75 до 99,95% основного вещества. Исследованию теплопроводности λ железа Армко посвящено много работ, особенно в связи с попытками использовать его в качестве стандартного образца (СО) теплопроводности твер-

Автор и год издания работы	Интервал температур, К	Погрешность измерений по оценке авторов, %	Образец	Температура		
				273	280	300
Каннулюк [13], 1933	90—273	0,4	—	70,7**	—	—
Пауэлл Р. В. [15], 1934	300—1100	2	—	74,21*	—	—
Хэттори [17], 1938	300—1000	0,8	—	—	—	—
Армстронг, Дефине [19], 1947	300—1000	2	—	76,12*	—	—
Лаубитц [24, 29], 1960, 1963	300—1300	2,2 при 400 К 2,5 при 1100 К	BMI	—	—	—
Фуллерсон, Моор, Макэлрой [33], 1966	320—1300	5,0	Cozey Steel Company	—	—	—
Ватсон, Флинн, Робинсон [36], 1967	110—900	2,0	BMI Redstone Arsenal	74,2 75,4	—	—
Ларсен, Пауэлл Р. В., Дезитт [40], 1968	320—600	1	BMI	74,1*	—	—
Хаст, Пауэлл Р. Л., Вайтзель [42], 1970	4—300	2,5	BMI	75,9 75,3	74,3	—
				75,3	73,8	—

* — экстраполированные данные;

** — данные существенно отклоняются от общих средних сглаженных

также справочники [38, 44—49, 52]. В работах [14, 16] и частично в [18, 27, 86] измерения выполнены сравнительными методами. Анализ погрешностей отсутствует в статьях [14, 16, 18, 22, 27, 32, 34, 35, 39, 41, 43, 52]. Не приводятся сведения о составе исследованных образцов в работах [2—11, 20, 21, 23, 25, 26, 39]. В [12] изучались образцы с повышенным содержанием углерода (0,1%). Таким образом, критериям 1—4 не удовлетворяют работы [2—12, 14, 16, 18, 20—23, 25—28, 30—32, 34, 37, 38, 41, 43—52] и их результаты в дальнейшем не рассматриваются. Основные сведения об остальных работах [13, 15, 17, 19, 24, 29, 33, 36, 40, 42] содержатся в табл. 1. Как видно, практически все измерения выполнены методом аксиального теплового потока. Исключение составляют исследования Каниулюка [13], где теплопроводность измерялась электрическим методом Кольрауша, и Фулкерсона с сотрудниками (метод радиального теплового потока). Из табл. 1 видно также, что значения погрешностей измерений, полученные по оценкам самих авторов, сильно различаются между собой. Объясняется это главным образом различным подходом к оценкам погрешностей. Так, Каниулюк [13] приводит значение 0,4%, которое характеризует воспроизведение значений теплопроводности в процессе многократного измерения при температуре 273 К. При этом не указывает, для какого значения доверительной вероятности получено это число. Хэттори [17] приводит значение 0,8% как «максимальную ошибку в измерении теплопроводности», но что под этим подразумевается — неизвестно. Можно предполагать, что это число характеризует наблюдаемое в опытах максимальное отклонение экспериментальных значений от сглаженной кривой. В остальных работах о погрешностях говорится более определенно. В [15, 19, 33, 36, 40, 42] приведены предельные значения, измеренные различными, мало сопоставимыми друг с другом способами. В [24, 29] дано значение средней квадратической погрешности. Из всех указанных в табл. 1 работ по существу наиболее точные результаты содержатся у Лаубитца [24, 29]. Так как подобные оценки носят сугубо качественный характер, при совместной обработке данных принималось, что результаты всех авторов имеют одинаковый статистический вес. Следует отметить, что имеется большое число работ [54—83], посвященных теплопроводности чистого железа, однако ни одна из них не отвечает критериям 1—4. Чаще всего рассматривается физика явлений переноса. Экспериментальные результаты содержатся в статьях [58, 59, 68, 70, 73, 76, 82], но без сколько-либо серьезного анализа систематических и случайных погрешностей измерений. Говоря о реальных погрешностях измерения теплопроводности железа Армко, необходимо остановиться на двух вопросах: на влиянии химического состава образцов на точность измерений и на неучтенных систематических погрешностях.

На рис. 1 приведены экспериментальные значения теплопроводности железа для образцов, чистота которых лежит в преде-

лах 99,25—100%. Данные получены различными авторами при 373 К. Отсутствует лишь резко завышенное значение $\lambda = 80$ Вт/(м·К) для чистого железа по данным [43.] Зависимость теплопроводности от содержания основного компонента показана сплошной линией. При оценке степени достоверности зависимости, приведенной на рис. 1, необходимо учитывать следующее.

1. Как уже отмечалось, с точки зрения метрологических критериев 1—4 работы, результаты которых приведены на рис. 1, неравноценны.

2. Как показано в [35—42], отжиг железа Армко не влияет на результаты определения теплопроводности при температурах от 300 до 1073 К в пределах погрешностей измерений.

3. Систематические погрешности измерений велики. Например, в работах, посвященных прецизионному исследованию [19, 33, 36] образцов одинакового происхождения, полученных в Battie Memorial Institute (BМI), максимальное отклонение от общего среднего значения 66,8 Вт/(м·К) при температуре 373 К равно 2,5%. С ростом температуры отклонение уменьшается в 1,5—2,5 раза.

4. Точность анализа химического состава образца низка. Так, по данным Steel Sales Company [27] (США), образцы ВМI содержат 99,751% железа (на рис. 1 экспериментальные точки 5—8), а по данным Oak Ridge National Laboratory [38] (США) — 99,82% железа. Наконец, по данным спектроскопического отдела НБЭ [36] (США), содержание железа в тех же образцах равно 99,684%. При этом анализ, выполненный в различных организациях, дает существенное расхождение таких компонент, как С, Мп, Ni и др. Из рис. 1 видно, что по этой причине при 373 К отклонение значений теплопроводности от общего среднего, равно 66,8 Вт/(м·К), достигает 1,2% при чистоте образца около 99,75%. Таким образом, вполне вероятно, что вблизи 373 К только из-за последних двух причин погрешность измерения теплопроводности железа Армко может достигать $\sim \sqrt{2,5^2 + 1,2^2} = 2,8\%$.

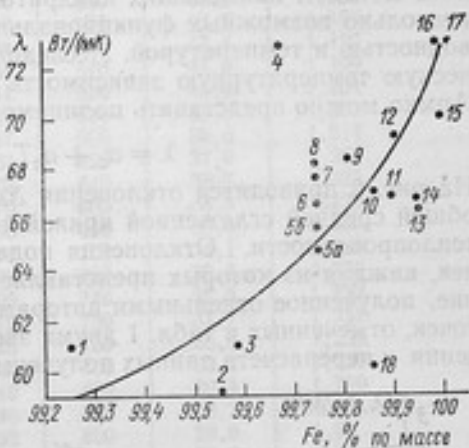


Рис. 1. Зависимость теплопроводности образцов при температуре 373 К от весового содержания в них железа по данным различных авторов:

1, 2, 3 — [43]; 4 — [16]; 5а и 5б — [24 и 29]; 6 — [33]; 7 — [27]; 8 — [36]; 9 — [19]; 10 — [16]; 11 — [14]; 12 — [15]; 13 — [61]; 14 — [17]; 15 — [33]; 16 — [58]; 17 — [82]; 18 — [86]

При сравнении нескольких результатов эта погрешность будет носить систематический характер.

Приведенные оценки позволяют перейти к обработке наиболее надежных данных о теплопроводности железа Армко, приведенных в табл. 1. При этом не учитывались значения, полученные экстраполяцией экспериментальных данных. Обработка велась методом наименьших квадратов на ЭВМ. Исследовалось несколько возможных функциональных связей между теплопроводностью и температурой. Исследования показали, что эмпирическую температурную зависимость теплопроводности железа Армко можно представить полиномом вида

$$\lambda = a_1 + a_2 T + a_3 T^2. \quad (1)$$

На рис. 2 приводятся отклонения $\Delta\lambda$ отдельных результатов от общей средней сглаженной кривой температурной зависимости теплопроводности. Отклонения подавляющего большинства точек, каждая из которых представляет собой сглаженное значение, полученное отдельными авторами, не превышает 3%, кроме точек, отмеченных в табл. 1 двумя звездочками. После их исключения и перерасчета данных получены следующие значения эмпи-

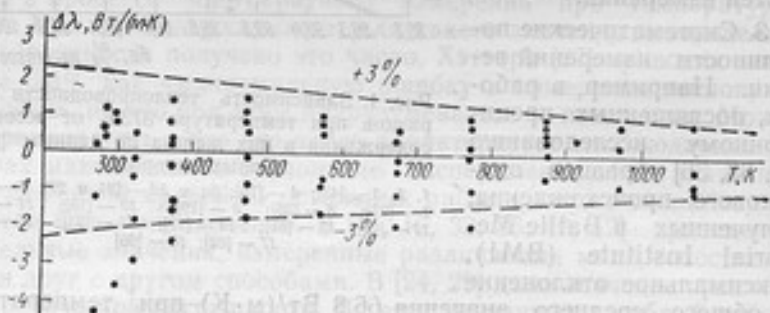


Рис. 2. Отклонения результатов, приведенных в табл. 1, от общей средней сглаженной кривой температурной зависимости теплопроводности железа Армко.

рических коэффициентов уравнения: $a_1 = 97,65$ Вт/(м·К); $a_2 = -88,67 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К²); $a_3 = 24,00 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К²). Значения теплопроводности железа Армко при различных температурах приведены в табл. 2. Предельная погрешность этих значений равна 3%. В тех случаях, когда такая точность аттестации стандартного образца представляется недостаточно высокой, конкретный образец или партию материала следует аттестовать в метрологическом институте.

Полученные результаты температурной зависимости теплопроводности сравнивались с данными Пауэлла [28] (рис. 3). В интервале температур 273—1080 К результаты хорошо совпадают, и расхождение не превышает 1,5%.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\lambda \cdot 10^3, \text{1}/\text{К}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$-\lambda \cdot 10^3, \text{1}/\text{К}$
0	75,2	1,004	460	45,6	1,172
20	73,2	1,018	460	44,5	1,180
40	72,2	1,019	500	43,5	1,185
60	70,9	1,024	520	42,4	1,193
80	69,3	1,034	540	41,4	1,199
100	67,9	1,041	560	40,4	1,204
120	66,5	1,049	580	39,5	1,207
140	65,1	1,057	600	38,6	1,214
160	63,8	1,963	620	37,6	1,217
180	62,4	1,072	640	36,7	1,221
200	61,1	1,079	660	35,8	1,225
220	59,8	1,086	680	35,0	1,226
240	58,5	1,094	700	34,1	1,230
260	57,2	1,102	720	33,3	1,230
280	56,0	1,109	740	32,5	1,232
300	54,8	1,115	760	31,7	1,232
320	53,5	1,125	780	30,9	1,233
340	52,3	1,132	800	30,2	1,230
360	51,1	1,140	820	29,4	1,230
380	50,0	1,146	840	28,7	1,23
400	48,9	1,152	860	28,0	1,23
420	47,7	1,161	880	27,3	1,23
440	46,6	1,168	900	26,3	1,23

При поверке установок для определения теплопроводности, а также при прецизионных измерениях вводятся поправки на температурную зависимость теплопроводности исследуемого вещества [84, 85]. Чаще всего выражение для такой поправки получают расчетным путем, исходя из предположения о том, что в узком интервале температур эту зависимость можно считать линейной, т. е.

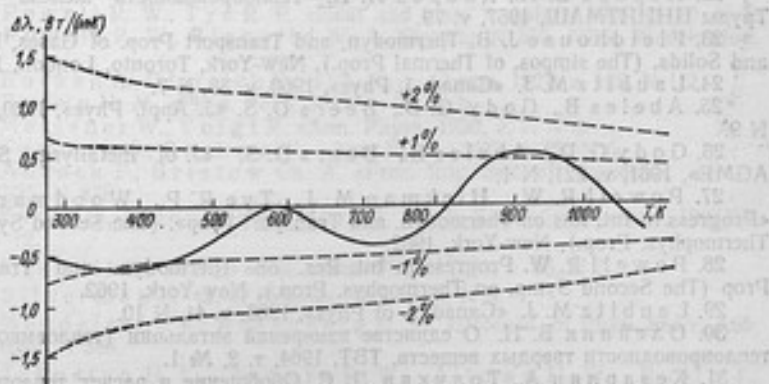


Рис. 3. Отклонение обобщенных результатов Паузулла [28] от данных, полученных по уравнению (1).

$$\lambda(T_2) = \lambda(T_1) [1 + k_\lambda(T_2 - T_1)]. \quad (2)$$

Переходя к дифференциальной форме, получим выражение для коэффициента

$$k_\lambda = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT}. \quad (3)$$

Значения k_λ для железа Армо, вычисленные по формуле (3) с использованием (1), приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев О. А., Чадович Т. З. Теплофизические свойства плавяного кварца. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.
2. Forbes J. D. «Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh», 1865, v. 24.
3. Tail. «Trans of the Roy. Soc. of Edinburgh», 1878, v. 28.
4. Kirehhoft G., Hansemann G. «Ann. Phys und Chem», 1881, v. 13, N 7.
5. Lorenz L. «Ann. Phys. und Chem», 1881, v. 13, N 7.
6. Mitchell A. C. «Trans of the Roy. Soc. of Edinburgh», 1887, v. 33.
7. Stewart R. W. «Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London», 1893, v. 184 A.
8. Jaiger W., Diesselhorst H. «Wissen Abhand Phys-Teeh. Reich», B 3, 1900.
9. Grüneisen E. «Ann. Phys», 1900, v. 3, N 9.
10. Lees Ch. H. «Chil. Trans. Roy. Soc. of London», v. 208A, 1908.
11. Todd G. W. «J. of Sci. Instr», 1927, v. 4, N 4.
12. Grüneisen E., Goens E. «Z. Phys.», 1927, v. 4.
13. Kannuluik W. G. «Proc. Roy. Soc.», 1933, v. 141A, N 843.
14. Shelton S. M. «J. Res. NBS», 1934, v. 12, N 4.
15. Powell R. W. «Proc. Phys. Soc.», 1934, v. 46, Part 5, N 256.
16. Maurer E. «Arth. Eisenhüttenwesen», 1936, v. 10, N 4.
17. Хаттори Д. Теплопроводность чистого железа, «Металлург», 1938, № 4.
18. Powell R. W. «Proc. Roy. Soc», 1939, v. 51, N 285.
19. Armstrong L. D., Dauphinee T. M. «Canad. J. Res.», Sec. A, 1947, v. 25.
20. Nohel J. «Physica», 1951, v. 17, N 5.
21. Weeks J. L., Seiferi R. L. «Rev. Sci. Instr», 1953, v. 24, N 11.
22. Перова В. И., Кнороз Л. И. Теплопроводность железа армо. Труды ЦНИИТМАШ, 1957, v. 79.
23. Fieldhouse J. B. Thermodyn. and Transport Prop. of Gases, Liquids and Solids. (The simpos. of Thermal Prop.). New-York, Toronto, London, 1959.
24. Laubitz M. J. «Canad. J. Phys», 1960, v. 38, N 7.
25. Abeles B., Gody G. D., Beers D. S. «J. Appl. Phys», 1960, v. 31, N 9.
26. Gody G. D., Abeles B., Beers D. S. «J. of metallurg. Soc. of AGME», 1961, v. 221, N 1.
27. Powell R. W., Hickman M. J., Tye R. P., Woodman M. J. «Progress in Int. Res on Thermodyn. and Transport Prop». (The Second Symp. on Thermophys. Prop.). New-York, 1962.
28. Powell R. W. Progress in Int. Res. on Thermodyn. and Transport Prop (The Second Symp. on Thermophys. Prop.), New-York, 1962.
29. Laubitz M. J. «Canad. J. of Phys», 1963, v. 41, N 10.
30. Олейник Б. Н. О единстве измерений энтропии (теплоемкости) и теплопроводности твердых веществ. ТВТ, 1964, т. 2, № 1.
31. Кезарлян А., Толукян Д. С. Обобщение и расчет теплопроводности металлов с помощью закона соответственных состояний. ТВТ, 1965, т. 3, № 1.

32. Банаев А. М., Чеховской В. Я. Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности твердых веществ в интервале температур 200—1000 С. ТВТ, 1965, т. 3, № 1.

33. Fulkerson W., Moore J. R., McElroy D. L. «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37.

34. Lippman S. «Exp. Tech. Phys.», 1966, v. 14, N 6.

35. Shanks H. R., Klein A. H., Danielson G. C. «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, N 7.

36. Watson T. W., Flynn D. R., Robinson H. E. «J. Res. N. B. S.», Sec. C., 1967, v. 71C, N 4.

37. Ginnings D. C. «Thermoelectricity», ed. by Paul H. Egli, London, 1960.

38. Landolt-Börnstein. Transport phänomene II kinetic homogene gas gleichgewichte. Teil 5, Berlin-Heidelberg-New-York, 1968.

39. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L. «J. of Appl. Phys.», 1961, v. 32, N 9.

40. Larsen D. C., Powell R. W., Dewitt D. P. «Proc. 8-th Conf on Thermal Conductivity», NBS, Washington, 1968.

41. Chang H., Blair M. G. «Proc. the 8-th Conf. on Thermal Conductivity», NBS, Washington, 1968.

42. Hust J. G., Powell R. L., Weitzel D. H. «J. Res. NBS. Phys. and Chem.», 1970, v. 74A, N 5.

43. Неймарк Б. Е., Воронин Л. К., Меркульев А. Н. Теплопроводность технического железа. В сб.: «Теплофизические свойства твердых тел». «Наука», 1971.

44. Теплофизические свойства веществ. Под ред. Варгафтика Н. Б. Госэнергоиздат, 1956.

45. Retrieval Guide to Thermophysics Prop. Res. Lit. Ed. by Touloukian J. S., v. 1—2, New-York, 1960—1963.

46. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Самсонова Г. В. Киев, «Наукова думка», 1965.

47. Powell R. W., Ho C. J., Liley P. E. «Thermal Conductivity of Selected Materials (NBS Ref. Data)», 1966.

48. Thermophysical Properties of High-Temperature Materials. Ed. by Touloukian J. S., 1967.

49. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Атомиздат, 1968.

50. McElroy D. L., Godfrey T. G., Kollie T. G. «Trans. Am. Soc. Metals», 1962, v. 55.

51. Неймарк Б. Е. Теплопроводность и электропроводность хромоникелевых и аустенитных сталей. «Теплоэнергетика», 1958, № 1.

52. Powell R. W., Tye R. P. «Heat and mass transfer», 1967, v. 10, N 5.

53. Powell R. W., Blanpied W. A. Circular N 556, NBS, Washington, 1954.

54. Eucken A., Dittrich K. «Leit. Phys. Chem.», 1927, v. 125, N 1/2.

55. Brown H. M. «Phys. Rev.», 1928, v. 32, N 3.

56. Meissner W., Voigt R. «Ann. Phys.», 1930, v. 7, N 8.

57. Tamman G., Boelme W. «Ann. Phys.», 1935, v. 22, N 5.

58. Adcock F., Bristow Ch. A. «Proc. Roy. Soc. of London», ser A, CLIII, 1935, N 878.

59. Esser H., Eilender W., Pütz E. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1937/38, v. 11, N 12.

60. Karweil G., Schäfer K. «Ann. Phys.», 1939, v. 36, N 6.

61. Silverman L. «J. of Metals», 1953, v. 5, N 5.

62. Mendelsohn K., Rosenberg H. M. «Proceed. of Phys. Soc.», A65, Part 6, 1952, N 388.

63. Johnston H. L., Powers R. W., Altman H. W., Rubin T., Mattox R. W. «Adv. in Cry. Eng.», v 1, Proc. of the 1954 Cry. Eng. Conf., 1954, NBS.

64. Bednar J., Broz J., Smirous K. «Czech. J. of Phys.», 1954, v. 4, N 3.

65. Rosenberg H. M., «Phil. Trans. Roy. Soc. of London», 1955, v. 247 A, N 933.
66. Kemp R. G., Klemens P. G., White G. K. «Austr. J. Phys», 1956, v. 9, N 1.
67. Frigyes K. «Studia Univ. Babes-Bolyai Physica», ser. I, 1959, N 1—2.
68. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Tainsh R. J. «Ann. Phys», 1959, v. 5, N 1—2.
69. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abott G. L. «J. Appl. Phys», 1961, v. 32, N 9.
70. Bäcklund N. G. «J. Phys. and Chem. of Solids», 1961, v. 20, N 1—2.
71. Goldsmith A., Waterman Th. E., Hirschhorn H. J. «Handbook of Thermophys. Prop. of Solids Materia», v. 5, Appendix, Oxford — London — New-York — Paris, 1963.
72. Davey G., Mendelssohn K. «Phys. Letters», 1963, v. 7, N 3.
73. Richter F., Kohlhass R. «Zeit. Natur», v. 19a, N 10, 1964.
74. Kiershe W., Kohlhass R. «Zeit. Angen. Phys», 1964, v. 17.
75. Araj S., Oliver B. F., Dunmyre G. R. «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, N 7.
76. Kohlhaas R., Kierspe W. «Archiv für das Eisenhüttenwesen», 1965, B36, N 4.
77. Charim S. R. «Phys. Status Solidi», 1967, v. 19, N 1.
78. Williams D. R., Blum H. A. «NBS Spec. Publ. USA», 1968, N 302.
79. Küster W. K., Bode K. H., Fritz W. «Wärme und Stoffübertragung», 1968, B1, N 129.
80. Fritz W., Bode K. H., Küster W. K. «Wiss Abhand Phys-Techn», 1969, B 20, N 1.
81. Gonska H., Kierspe W. «Zeit. Ang», 1969, v. 26, N 5.
82. Böhm R., Wachtel L. «Z. Metallkunde», 1969, v. 60, N 5.
83. Wheeler M. J. «High Temp.-High Pressure», 1969, v. 1, N 1.
84. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. «Энергия», 1973.
85. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. Изд-во стандартов, 1972.
86. Powell R. W., Tye R. P. «Internat. J. Heat Transfers», 1967, v. 10, N 5.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕДИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В соответствии с поверочной схемой [1], поверка как образцовых, так и высокоточных рабочих дилатометров производится по образцовым мерам 1-го разряда. При этом свойства образцовых мер должны быть близки к свойствам материалов, которые измеряются на данном дилатометре, а температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) не должен изменяться во времени и при повторных исследованиях теплового расширения.

В дилатометрической лаборатории ВНИИМ поверка образцовых мер 1-го разряда в интервале температур от 90 до 300 К выполняется на интерференционном дилатометре ДИН-3, входящем в комплекс аппаратуры, представляющей государственный первичный эталон единицы температурного коэффициента линейного расширения [2]. Для измерения длины или удлинения на дилатометре ДИН-3 используется принцип интерференции световой волны. Это позволяет измерять удлинение испытуемой образцовой меры 1-го разряда в вакууме во вторичных эталонных длинах волны излучения кадмия-114. Температура меры определяется платиновым термометром сопротивления ($R \approx 100 \text{ Ом}$). Конструкция термокриостата обеспечивает получение любых промежуточных температур и поддержание их длительное время на заданном уровне в пределах $\pm 0,005 \text{ К}$.

Среди материалов, пригодных для изготовления образцовых мер 1-го разряда, особое место занимает медь. Имея граничноцентрированную плотноупакованную структуру, она обладает рядом преимуществ перед другими материалами [3]. К основным из них относится возможность получения образцов высокой чистоты, что обеспечивает хорошую воспроизводимость значений ТКЛР. Высокая температуропроводность меди способствует быстрому выравниванию температуры в образце. Механические свойства ее (пластичность, ударная вязкость и др.) позволяют изготавливать образцы с тонкими стенками (порядка 0,5 мм), что уменьшает их термическую инерционность. Плотноупакованная структура обеспечивает хорошую стабильность свойств меди во времени.

Верхняя граница рабочего интервала температур образцовых мер 1-го разряда не должна превышать 400 К (температуры рекристаллизации), так как в противном случае снижается сопротивление ползучести и длина меры будет изменяться под влиянием нагрузки, которую испытывает образец при относительных измерениях.

Имеется много работ, посвященных исследованию теплового расширения меди. Впервые данные о тепловом расширении меди были получены Г. Дорсеем в 1907 г. [4]. Он исследовал образец из коммерческой меди (чистота 99,9%) на интерференционном dilatометре и получил средний дифференциальный ТКЛР для двадцатиградусного интервала с погрешностью $0,07 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Позднее, в 1926 г. Баффингтон и Латимер [5] исследовали образец, изготовленный из твердокатаного стержня меди (чистота не указана). Исследования проводились на интерференционном dilatометре относительно кварца. Истинный ТКЛР меди был получен путем дифференцирования экспериментальной кривой относительного удлинения. Авторы оценивают погрешность измерения ТКЛР в 1%, что составляет $0,15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

В 1941 г. Никсом и Мак-Найером [6] на интерференционном dilatометре медь была исследована в нестационарном режиме со скоростью изменения температуры 20 К/ч. Для этих целей использовался образец чистотой 99,979% с примесью 0,02% кислорода. Авторы не указывают точность определения ТКЛР, но говорят о хорошем совпадении данных с результатами Дорсея и Баффингтона. Аналогичные исследования были проведены Чанингом и Вейнтраубом [7] в 1965 г. на образце из поликристаллической меди чистотой 99,9%. Разброс значений в двух сериях исследований в нестационарном режиме при скорости изменения температуры 10—20 К/ч не превышал $0,07 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

В 1955 г. расширение образца меди чистотой 99,98% исследовалось Бийлом и Палленом [8] на емкостном dilatометре относительно алмаза. Истинный ТКЛР, полученный графическим дифференцированием экспериментальных данных, определен авторами с погрешностью $0,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Бантом и Вейнтрауб в 1968 г. [9] исследовали медь на dilatометре с двойным оптическим рычагом. Образец был изготовлен из меди, полученной от фирмы «Джонсон, Маттен и К°» (чистота 99,999%). Для устранения механических напряжений, возникающих при изготовлении, образец был отожжен при 850 К в атмосфере аргона. После отжига для очистки поверхности образец слегка протравливался. По данным исследования были вычислены значения истинного ТКЛР со средним квадратическим отклонением $0,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при температурах около 100 К и $0,15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при температурах около 200 К. Маккоман и Уайт [10] исследовали расширение образцов из меди чистотой 99,999%, прошедших отжиг при температуре 800 К в течение нескольких часов. Исследования проводили на двух образцах в относительной и абсолютной камерах емкостно-

го dilatометра при температурах, близких к 100 и 273 К. Разброс точек от усредненной кривой составил 1%, или $0,15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Уайтс и Пантер исследовали образец из меди чистой 99,988% [11]. Среднее квадратическое отклонение полученных данных не превосходило $0,30 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, при этом наблюдалось хорошее совпадение с данными Рубина [12], высокая точность которых общепризнанна. Рубин, Альтман и Джонстон исследовали образцы из поликристаллической бескислородной меди и из монокристаллической меди и не обнаружили у них различия в тепловом расширении. По данным измерения был рассчитан средний дифференциальный ТКЛР для десятиградусного интервала. При этом погрешность результата единичного измерения среднего ТКЛР при температуре 100 К оценивается авторами в 0,5% ($0,05 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), а при 200 К — в 0,3% ($0,045 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Примерно на том же уровне точности находятся данные Престона-Томаса, который исследовал образец из меди, вырезанный из резервуара газового термометра Барбера. Аналогичное исследование было выполнено Ханом в Национальном бюро эталонов [13]. Им было исследовано пять образцов поликристаллической меди чистотой 99,99%, отожженной в вакууме при 830 К. На основании полученных данных было найдено общее уравнение расширения со средним квадратическим отклонением результата измерения истинного ТКЛР, равным $0,03 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

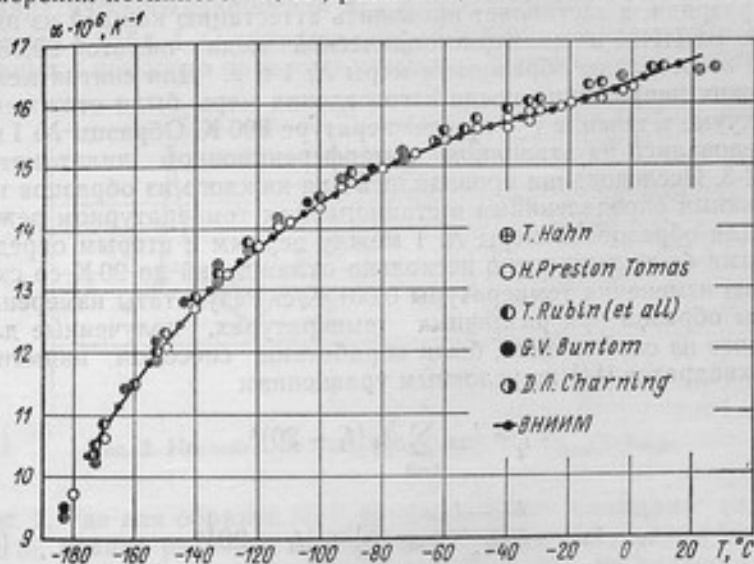


Рис. 1. ТКЛР меди по данным различных авторов.

Рассмотренные данные по тепловому расширению меди приводятся на рис. 1. Довольно значительный разброс значений можно объяснить следующими причинами:

1. Ряд авторов приводит значения истинного ТКЛР, а некоторые — среднего дифференциального ТКЛР для 10- или 20-градусного температурного интервала. По сравнению с истинным ТКЛР для меди допускается систематическая погрешность, равная в первом случае $0,06 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а во втором — $0,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

2. Значительный разброс данных Дорсея [4] можно объяснить погрешностью в измерении температуры образца вследствие недостаточной выдержки образца и термометра при постоянной температуре.

3. Систематическое расхождение данных ряда работ [5, 8, 10], при которых было выполнено относительное измерение ТКЛР, может быть вызвано неточным введением поправки на расширение материала исходного образца.

Наиболее точными из приведенных на рис. 1 результатов по тепловому расширению меди являются данные Рубина [12], Престопа-Томаса и Хана [13]. Данные двух последних авторов расходятся не более чем на $0,13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, в то время как расхождение с данными Рубина на границах рассматриваемого интервала (90—300 К) достигает $(0,20—0,16) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Такой разброс данных по тепловому расширению меди, вызванный не только составом, количеством примесей и тепловой предисторией материала, но и погрешностью измерения на установках, не позволяет воспользоваться литературными данными для образцовых мер 1-го разряда, а заставляет проводить аттестацию каждой из них.

Во ВНИИМ из поликристаллической меди чистотой 99,98% были изготовлены образцовые меры № 1 и 2. Для снятия механических напряжений после изготовления меры были отожжены в вакууме в течение 1 ч при температуре 800 К. Образцы № 1 и 2 исследовались на эталонном интерференционном dilatометре ДИН-3. Исследования проводились для каждого из образцов несколькими определениями в стационарном температурном режиме. Для образцовой меры № 1 между первым и вторым определениями было выполнено несколько охлаждений до 90 К со скоростью изменения температуры 0,001 К/с. Результаты измерения длины образца при различных температурах, полученные для каждого из определений, были обработаны способом наименьших квадратов [14] по условным уравнениям

$$L_{t_i} = L_{20} \sum_{k=0}^n a_k (t_i - 20)^k \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\Delta t_i} = \frac{L_{t_i} - L_{20}}{L_{20}} = \sum_{k=1}^n a_k (t_i - 20)^k, \quad (2)$$

где L_{20} и L_{t_i} — длина образцовой меры при температурах 20 и t_i °С соответственно; $\varepsilon_{\Delta t_i}$ — относительное удлинение образцовой меры в интервале температур $\Delta t_i = t_i - 20$ °С; a_k — коэффициенты полинома.

Таблица 1

Оценка	Образец № 1		Образец № 2	Образцы № 1 и 2 совместно
	Первое определение	Второе определение		
$a_1 \cdot 10^6, K^{-1}$	16,771	16,735	16,764	16,756
$S_{a_1} \cdot 10^6, K^{-1}$	0,088	0,012	0,018	0,026
$a_2 \cdot 10^6, K^{-2}$	13,5	12,0	11,3	11,8
$S_{a_2} \cdot 10^6, K^{-2}$	3,0	1,0	0,5	1,0
$a_3 \cdot 10^{11}, K^{-3}$	7,0	5,4	5,1	5,43
$S_{a_3} \cdot 10^{11}, K^{-3}$	2,0	0,9	0,4	0,7
$a_4 \cdot 10^{13}, K^{-4}$	3,1	2,62	2,63	2,69
$S_{a_4} \cdot 10^{13}, K^{-4}$	0,7	0,18	0,10	0,21
$S_{L_i}, \text{ мкм}$	—	0,002—0,005	—	0,004
$S_{\epsilon_{\Delta L_i}} \cdot 10^6$	0,1—0,6	—	0,03—0,2	0,4

Наиболее оптимальным для меди был признан полином четвертой степени ($n=4$). Найденные значения коэффициентов a_k полинома, их среднего квадратического отклонения S_{a_k} , среднего квадратического отклонения S_{L_i} и $S_{\epsilon_{\Delta L_i}}$ функций L_i и $\epsilon_{\Delta L_i}$ приводятся в табл. 1. О точности аппроксимации экспериментальных данных с помощью полинома четвертой степени можно судить по

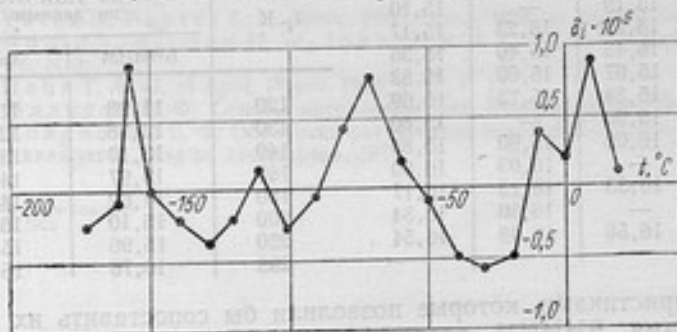
Рис. 2. Невязки условных уравнений $\delta_i = \epsilon_{L_{изм}} - \epsilon_{L_{выч}}$

рис. 2, где для образца № 2 по оси ординат отложена величина δ_i , равная разности между измеренным значением относительного удлинения и вычисленным значением по полиному для температур, при которых выполнялись измерения. Эта разность только в трех случаях из 22 составляет $2S_{\epsilon_{\Delta L_i}}$, а в остальных не превосходит $S_{\epsilon_{\Delta L_i}}$. Используя найденные коэффициенты a_k , можно вычислить значения ТКЛР.

Как показало сравнение результатов двух определений ТКЛР образцовой меры № 1, они отличаются в пределах погрешности измерения на dilatометре ДИН-3, что свидетельствует о возможности использования поликристаллической меди для изготовления образцовых мер 1-го разряда.

Таблица 2

T_r , К	Средний ТКЛР в десятиградусном интервале температур $\times 10^6$, K^{-1} по данным		
	Рубина	Престона-Томаса	ВНИИМ
100	10,50	—	10,53
103	10,79	10,63	10,77
113	—	11,47	11,51
120	12,04	—	11,97
123	12,27	12,07	12,16
133	12,85	12,70	12,74
140	13,15	—	13,10
153	—	13,67	13,69
160	14,03	—	13,97
163	14,10	14,07	14,08
173	14,40	14,37	14,41
180	14,68	—	14,62
183	14,76	14,73	14,70
193	—	14,97	14,95
200	15,19	—	15,10
203	15,25	15,23	15,17
213	15,46	15,40	15,36
223	15,67	15,60	15,53
233	15,84	15,73	15,69
240	15,96	—	15,80
243	16,02	15,90	15,85
253	—	16,03	16,00
263	16,33	16,13	16,17
273	—	16,30	16,34
283	16,58	16,48	16,54

Совместная обработка результатов измерения двух образцов позволила найти общее уравнение теплового расширения для медных мер № 1 и 2 1-го разряда (см. табл. 1).

С помощью полученных коэффициентов a_k были найдены значения среднего ТКЛР для интервала 10 К, которые показаны в табл. 2 и на рис. 1, где для сравнения приводятся данные других авторов. Большинство литературных данных о тепловом расширении меди не сопровождается точностными

Таблица 3

T_r , К	Истинный ТКЛР $\times 10^6$, K^{-1} по данным	
	ВНИИМ	Хана
120	11,98	11,97
130	12,58	12,64
140	13,10	13,20
160	13,97	14,09
180	14,62	14,73
200	15,10	15,18
250	15,96	15,98
293	16,76	16,54

характеристиками, которые позволили бы сопоставить их с результатами ВНИИМ посредством дисперсионного анализа. Сравнение данных ВНИИМ с результатами, полученными на высокоточных интерференционных dilatометрах Рубина и Хана (США) и Престона-Томаса (Канада), выполнено с помощью критерия, определяющего допустимость расхождения результатов измерения [15]

$$t = \frac{|a_2 - a_1|}{\sqrt{S_{a_1}^2 + S_{a_2}^2}}$$

где a_1 , a_2 — значения ТКЛР, полученные различными авторами; S_{a_1} , S_{a_2} — средние квадратические отклонения этих результатов.

Как показал анализ, данные ВНИИМ и Престона-Томаса не имеют систематических расхождений во всем интервале температур, а расхождения результатов ВНИИМ и Рубина превышают допустимые лишь в трех точках в интервале от 233 до 263 К (см. табл. 2). Расхождения данных ВНИИМ и Хана не превышают допустимых, за исключением температуры 293 К, что объясняется, по-видимому, тем, что при 293 К коэффициент получен Ханом в результате обработки данных в другом интервале температур (243—800 К), чем во ВНИИМ (90—300 К) (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Амагуни А. Н., Лифанов И. И., Шевченко Е. Б., Шерстюков Н. Г. Метрологические основы дилатометрии. «Измерительная техника», 1968, № 8.
2. Амагуни А. Н., Шевченко Е. Б. Установка для исследования теплового расширения твердых тел при низких температурах. Труды метрологических институтов СССР, вып. 101 (151). Изд-во стандартов, 1969.
3. Смит-Мортов К. Основы физики. Металлургияиздат, 1959.
4. Dorsey H. «Phys. Rev.», 1907, v. XXV.
5. Buffington R. M., Latimer W. M. «J. of Am. Chem. Soc.», 1956, v. 48, N 9.
6. Mix F. C., Mac-Nair D. «Rev. Instr.», 1941, v. 2, N 12.
7. Charning D. A., Weentroub S. «Canad. J. Phys.», 1965, v. 43, N 5.
8. Bijl D., Pullan H. «Physica», 1955, v. 21.
9. Buntom G. V., Weintroub S. «Cryogenics», 1968, v. 6.
10. Caer R. H., McCammon R. D., White G. K. «Proc. Roy. Soc.», 1964, A.
11. Yates B., Panter C. H. «Proc. Phys. Soc.», 1962, v. 80, N 2.
12. Rubin T., Altman H. W., Johnston H. L. «J. Am. Chem. Soc.», 1954, v. 76, N 5.
13. Найдт Т. А. «J. of Appl. Phys.», 1970, v. 41, N 13.
14. Маликов М. Ф. Основы метрологии. Изд. Коммерприбор, 1945.
15. Долинский Е. Ф. Обработка результатов измерений по способу наименьших квадратов. Изд-во стандартов, 1971.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР $-50 \div 400^\circ \text{C}$

Начиная с 1969 г. во ВНИИМ ведется работа по экспериментальному определению теплопроводности λ , температуропроводности a , теплоемкости c оптических стекол.

Рассмотрим результаты второго этапа этой работы.

Измерения величин λ и a были выполнены на динамическом $\alpha\lambda$ -калориметре, разработанном в проблемной лаборатории кафедры теплофизики ЛИТМО и прошедшем государственные испытания [1, 2] с погрешностью $\pm 8\%$. Удельная теплоемкость рассчитывалась по измеренным значениям λ и a и известной плотности γ . Полученные значения λ , a и c приведены соответственно в табл. 1—3.

Характеристики и другие данные для составления диаграмм по результатам ВНИИМ посредством компьютерного анализа. Сравнение данных ВНИИМ с результатами, полученными на интерференционном дилатометре Губина и Хана (США) и Престона-Томаса (Канада), выполнено с помощью критерия, определяющего допустимость расхождения результатов измерений [10].

В табл. 1—3 — значения λ , a , c , полученные различными авторами; средние арифметические отклонения этих результатов.

Таблица 1

Марка стекла	Теплопроводность λ [Вт/(м·К)] при температуре, °С									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
OK706	0,56	0,59	0,62	0,64	0,67	0,69	0,71	0,72	0,73	0,74
ЛК7	0,90	1,04	1,13	1,19	1,25	1,30	1,35	1,39	1,44	1,48
ЛК8	0,87	0,97	1,04	1,10	1,15	1,21	1,26	1,31	1,35	1,38
ФК1952	0,56	0,62	0,65	0,68	0,71	0,74	0,77	0,80	0,83	0,86
К2	0,98	1,03	1,09	1,14	1,19	1,25	1,30	1,35	1,41	1,46
К17	0,98	1,05	1,12	1,18	1,24	1,30	1,36	1,41	1,47	1,53
К20	0,74	0,84	0,90	0,95	1,00	1,05	1,09	1,11	1,13	1,14
БК6	0,84	0,87	0,90	0,92	0,95	0,97	0,99	1,01	1,04	1,06
БК8	0,87	0,92	0,98	1,04	1,09	1,14	1,20	1,25	1,30	1,36
БК10	0,82	0,87	0,93	0,98	1,03	1,09	1,14	1,19	1,25	1,30
БК13	0,75	0,81	0,87	0,93	0,99	1,05	1,12	1,18	1,24	1,30
ТК2	0,67	0,72	0,77	0,81	0,86	0,90	0,95	0,99	1,03	1,07
ТК12	0,80	0,87	0,92	0,98	1,04	1,09	1,14	1,18	1,23	1,28
ТК13	0,61	0,69	0,75	0,79	0,82	0,86	0,90	0,93	0,97	1,00
СТК3	0,66	0,70	0,74	0,78	0,82	0,86	0,90	0,94	0,98	1,02
СТК9	0,69	0,73	0,75	0,78	0,80	0,83	0,86	0,89	0,92	0,95
СТК10	0,70	0,73	0,77	0,81	0,84	0,88	0,92	0,95	0,99	1,03
СТК12	0,89	0,91	0,93	0,94	0,96	0,98	0,99	1,01	1,02	1,04
СТК16	0,77	0,79	0,80	0,81	0,82	0,84	0,85	0,86	0,88	0,89
КФ6	0,86	0,97	1,03	1,09	1,15	1,20	1,26	1,30	1,33	1,36
КФ7	0,83	0,92	0,98	1,03	1,07	1,12	1,16	1,19	1,21	1,23
БФ6	0,59	0,65	0,69	0,74	0,78	0,83	0,87	0,90	0,93	0,94
БФ7	0,76	0,79	0,82	0,85	0,88	0,92	0,95	0,99	1,02	1,06
БФ12	0,57	0,61	0,64	0,68	0,72	0,75	0,79	0,82	0,85	0,88
БФ23	0,66	0,76	0,82	0,87	0,91	0,94	0,98	1,02	1,06	1,10
БФ24	0,58	0,67	0,72	0,75	0,79	0,82	0,86	0,89	0,92	0,95
БФ28	0,65	0,69	0,74	0,78	0,83	0,87	0,91	0,96	1,01	1,05
БФ32	0,62	0,65	0,68	0,71	0,73	0,75	0,77	0,78	0,80	0,82
ТБФ3	0,49	0,52	0,55	0,58	0,61	0,64	0,67	0,71	0,74	0,77
ТБФ7	0,55	0,58	0,60	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,79
ТБФ1062	0,70	0,75	0,81	0,86	0,90	0,94	0,98	1,02	—	—
ЛФ5	0,67	0,72	0,77	0,82	0,88	0,93	0,98	1,02	1,06	1,10
ЛФ12	0,91	0,93	0,95	0,97	0,98	1,00	1,02	1,03	1,05	1,07
Ф6	0,68	0,74	0,79	0,83	0,88	0,93	0,98	1,02	1,06	1,10
Ф9	0,67	0,72	0,78	0,83	0,88	0,93	0,98	1,00	1,01	1,02
Ф13	0,67	0,72	0,77	0,82	0,87	0,93	0,98	1,03	1,08	1,13
ТФ3	0,60	0,63	0,67	0,70	0,74	0,77	0,81	0,84	0,88	—
ТФ5	0,50	0,54	0,58	0,61	0,65	0,69	0,72	0,76	0,80	0,83
ТФ8	0,60	0,64	0,68	0,73	0,77	0,80	0,85	0,88	0,93	0,96
ОФ1	0,71	0,76	0,81	0,86	0,92	0,97	1,02	1,07	1,12	1,17
ОФ1821	0,55	0,60	0,64	0,68	0,73	0,77	0,82	0,86	0,91	0,95
ОФ1929	1,04	1,06	1,08	1,09	1,11	1,13	1,15	1,16	1,17	1,18
КГСС1012	0,61	0,65	0,69	0,72	0,76	0,80	0,83	0,87	0,90	0,94
КГСС1080	0,41	0,44	0,47	0,51	0,54	0,57	0,60	0,63	0,66	0,69

Таблица 2

Марка стекла	Температуропроводность $\alpha \cdot 10^6$ (м ² /с) при температуре, °С									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
ЛК7	0,95	0,83	0,77	0,72	0,70	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64
ЛК8	0,75	0,69	0,64	0,62	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
ФК1952	0,45	0,43	0,41	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36	0,36
К20	0,63	0,59	0,55	0,54	0,53	0,52	0,52	0,51	0,52	0,53
БК6	0,43	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,42	0,42	0,43	0,44
БК10	0,53	0,49	0,46	0,44	0,44	0,44	0,44	0,45	0,45	0,45
ТК13	0,54	0,50	0,46	0,44	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СТК3	0,42	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36
СТК9	0,49	0,44	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33
СТК12	0,52	0,46	0,42	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36
СТК16	0,43	0,38	0,35	0,34	0,33	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31
СТК10	0,49	0,43	0,39	0,37	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,32
КФ6	0,72	0,67	0,64	0,61	0,60	0,60	0,60	0,61	0,62	0,63
КФ7	0,85	0,78	0,72	0,68	0,66	0,64	0,63	0,62	0,61	0,61
БФ6	0,52	0,49	0,48	0,47	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44	0,44
БФ7	0,50	0,47	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42	0,42	0,41	0,41
БФ12	0,44	0,41	0,39	0,37	0,37	0,38	0,39	0,41	0,42	0,43
БФ23	0,50	0,48	0,46	0,45	0,45	0,45	0,46	0,47	0,47	0,48
БФ24	0,45	0,44	0,43	0,42	0,41	0,42	0,42	0,42	0,43	0,43
БФ28	0,43	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,40	0,41	0,46
БФ32	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29
ТБФ3	0,30	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24
ТБФ7	0,48	0,39	0,33	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
ЛФ5	0,65	0,59	0,55	0,53	0,52	0,52	0,52	0,51	0,51	0,52
ЛФ12	0,57	0,53	0,51	0,50	0,50	0,49	0,49	0,49	0,48	0,48
Ф9	0,50	0,48	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
ТФ3	0,42	0,39	0,38	0,37	0,36	0,36	0,37	0,41	0,49	—
ТФ5	0,38	0,37	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36	0,36
ОФ1	0,51	0,48	0,46	0,45	0,44	0,44	0,44	0,44	0,45	0,50
ОФ1821	0,61	0,50	0,42	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38	0,37	0,37
ОФ1929	0,42	0,38	0,35	0,34	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
КГСС1012	0,43	0,41	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
КГСС1080	0,47	0,44	0,42	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
ЛК7	410	540	640	710	780	870	880	920	960	1000
ЛК8	500	610	700	760	810	860	900	940	970	990
ФК1952	480	560	610	670	720	770	800	860	890	920
К20	450	540	630	670	720	770	800	830	830	820

Таблица 3

Марка стекла	Теплоемкость C [Дж/(кг·К)] при температуре, °С									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
БК6	680	720	770	780	810	830	820	840	850	840
БК10	500	570	650	710	750	790	830	850	890	930
ТК13	330	400	470	520	550	580	610	630	660	680
СТК3	400	470	510	550	600	630	660	690	720	720
СТК9	340	400	460	510	560	590	630	660	680	700
СТК10	350	410	480	530	580	630	680	700	760	780
СТК12	500	570	640	720	750	770	800	810	820	840
СТК16	390	450	500	520	540	570	600	600	620	620
КФ6	470	580	640	710	760	790	830	850	850	860
КФ7	390	470	540	600	650	700	730	760	790	800
БФ6	350	420	460	500	550	580	630	650	670	680
БФ7	470	520	580	620	650	680	700	730	770	800
БФ12	350	400	450	500	530	540	550	540	550	560
БФ23	450	540	610	660	690	720	730	740	770	780
БФ24	350	420	460	490	520	530	560	580	580	600
БФ28	380	440	480	520	550	580	600	610	620	580
БФ32	750	820	850	890	920	940	960	940	970	990
ТБФ3	360	430	470	500	550	570	620	660	690	720
ТБФ7	220	280	350	410	450	460	480	500	520	540
ЛФ5	320	380	430	480	520	550	580	620	640	660
ЛФ12	630	690	730	760	770	800	820	830	860	880
Ф9	460	510	580	620	650	690	730	740	750	760
ТФ3	320	360	400	420	460	480	490	460	400	—
ТФ5	280	310	350	360	390	410	430	440	470	480
ОФ1	540	620	690	750	820	860	910	950	970	910
ОФ1821	310	420	530	600	650	680	730	780	850	890
ОФ1929	460	520	570	590	620	650	660	670	680	680
КГСС1012	490	540	600	640	690	730	750	780	820	850
КГСС1080	290	340	380	420	440	480	500	530	560	580

ЛИТЕРАТУРА

1. Курепин В. В., Платунов Е. С. Прибор для скоростных широко-температурных испытаний теплоизоляционных и полупроводниковых материалов. Изв. вузов СССР, «Приборостроение», 1961, № 5.
2. Сергеев О. А., Филатов Л. И. Исследование динамического ал-калориметра ЛИТМО: Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

УДК 620.181.428.4.05.082.54:536.413.2:546.56—481

Б. А. АРУТЮНОВ,
В. И. МИШУСТИН

ВНИИМ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ 220—670 К

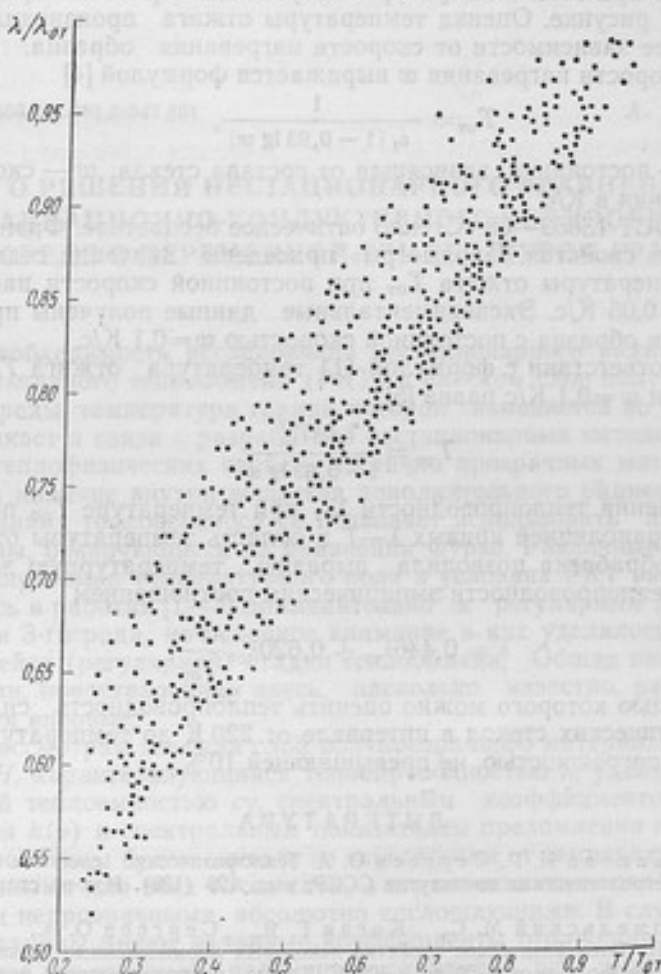
Измерению теплофизических свойств стекол посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Однако обработка экспериментального материала по этому вопросу сопряжена с некоторыми трудностями, вызванными огромным разнообразием составов стекол, неперекрывающимися температурными интервалами, при которых производились измерения, неизвестной термической предысторией образца, отсутствием достаточно точных данных о составе многокомпонентных стекол. Многочисленными авторами были предприняты более или менее удачные попытки подбора эмпирических соотношений, связывающих теплоемкость и теплопроводность стекол с их составом и температурой [1]. Значительно сложнее оказалось на основе экспериментальных данных описать температурную зависимость теплопроводности. Существующие формулы дают удовлетворительное совпадение с экспериментом лишь в узкой температурной области для стекол определенного состава.

Настоящая работа была проведена с целью установить характер температурной зависимости теплопроводности на основании экспериментальных данных ([2] и стр. 99) о теплопроводности 70 силикатных оптических стекол, измеренной в интервале температур 220—670 К.

Как известно [3], в процессе нагревания в интервале температур размягчения физические свойства стекол претерпевают довольно большие и быстрые (аномальные) изменения. Эта температура, более высокая, чем температура, соответствующая началу перехода от упруготвердого к упруговязкому состоянию, называется температурой трансформации, или температурой отжига $T_{от}$ (вязкость от 10^{17} до 10^{14} П). От природы стеклообразного тела зависит лишь положение и величина интервала размягчения. У большей части органических стекол интервал размягчения

лежит в области температур ниже 420 К, а у оптических силикатных — в области температур выше 570 К.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о плавном росте теплопроводности при повышении температуры, вплоть до температуры отжига. Одинаковый характер изменения теплопроводности у оптических стекол в зависимости от темпера-



Зависимость $\lambda/\lambda_{от}$ от $T/T_{от}$ оптических стекол

туры и наличие определенной температурной точки (температуры отжига), при которой происходят anomальные изменения в диаграмме свойство — температура, позволяют произвести следующую обработку экспериментальных данных. Выбрав пара-

метры этой точки в качестве масштабных, экспериментальные данные представим в виде

$$\frac{\lambda}{\lambda_{от}} = f\left(\frac{T}{T_{от}}\right),$$

где $T_{от}$, $\lambda_{от}$ — соответственно температура отжига и теплопроводность при этой температуре. Результаты обработки представлены на рисунке. Оценка температуры отжига производилась с учетом ее зависимости от скорости нагревания образца. Связь $T_{от}$ и скорости нагревания w выражается формулой [4]

$$T_{от} = \frac{1}{c_1 (1 - 0,03 \lg w)}, \quad (1)$$

где c_1 — постоянная, зависящая от состава стекла; w — скорость нагревания в К/с.

В ГОСТ 13659—68 «Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические свойства. Параметры» приведены значения стандартной температуры отжига $T_{от}$ при постоянной скорости нагревания $w = 0,05$ К/с. Экспериментальные данные получены при нагревании образца с постоянной скоростью $w = 0,1$ К/с.

В соответствии с формулой (1) температура отжига $T_{от}$ при скорости $w = 0,1$ К/с равна [5]

$$T_{от} = \frac{1,047_{от}^{ст}}{1 - 0,03 \lg w}.$$

Значения теплопроводности $\lambda_{от}$ при температуре $T_{от}$ получены экстраполяцией кривых $\lambda-T$ в область температуры отжига. Такая обработка позволила выразить температурную зависимость теплопроводности эмпирическим соотношением

$$\lambda = 0,446\lambda_{от} + 0,620\lambda_{от} \frac{T}{T_{от}}, \quad (2)$$

с помощью которого можно оценить теплопроводность силикатных оптических стекол в интервале от 220 К до температуры отжига с погрешностью, не превышающей 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакова И. Г., Сергеев О. А. Теплофизические свойства стекол. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
2. Гомельский М. С., Коган Г. Я., Сергеев О. А., Филатов Л. И. Теплофизические свойства некоторых промышленных стекол в интервале температур от -50 до $+400^\circ$ С. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
3. Аппен А. А. Химия стекла. «Химия», 1970.
4. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. Стройиздат, 1966.
5. Мазурич О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла. «Наука», 1969.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

О РЕШЕНИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ РАДИАЦИОННО-КОНДУКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА В СРЕДЕ С ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ГРАНИЦ

Необходимость исследования нестационарного радиационно-кондуктивного теплообмена (РКТ) в плоском слое полупрозрачной среды, температура границ которой изменяется во времени, возникает в связи с разработкой нестационарных методов изучения теплофизических свойств частично прозрачных материалов, когда наличие внутри вещества дополнительного радиационного механизма теплопереноса не позволяет использовать известные методы, базирующиеся на уравнении Фурье. Различные аспекты регуляризации температурного поля в условиях РКТ рассматривались в работах [1—3] применительно к регулярным режимам 2-го и 3-го рода, но основное внимание в них уделялось установившейся (регулярной) стадии теплообмена. Общая постановка задачи, представленная здесь, насколько известно, рассматривается впервые.

Рассмотрим плоский слой полупрозрачного материала толщиной H , характеризующийся теплопроводностью λ , удельной объемной теплоемкостью $c\gamma$, спектральным коэффициентом поглощения $k(\nu)$ и спектральным показателем преломления $n(\nu)$. Все эти величины будем считать не зависящими от температуры и постоянными для всех точек слоя, а ограничивающие слой поверхности непрозрачными, абсолютно поглощающими. В случае, когда границы имеют заданные коэффициенты отражения или прозрачны для внешней падающей радиации, все выводы, изложенные ниже, остаются в силе, лишь выражение вектора радиации будет более громоздким [4, 5].

Температурное поле описывается нестационарным уравнением РКТ

$$-\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial E(x, \tau)}{\partial x} = -c\gamma \frac{\partial T}{\partial \tau}; \quad (0 < x \leq H), \quad (1)$$

где $E(x, \tau)$ — вектор потока лучистой энергии в каждой точке среды (вектор радиации), являющийся нелинейным функционалом температурного распределения. Подробный вывод аналитического выражения этой величины приведен в работе [5]. Пусть температура левой и правой границ изменяется во времени по закону $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ соответственно. Вводя новую переменную $\vartheta(x, \tau) = T_1(\tau) - T(x, \tau)$, вместо (1) получаем

$$\lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial E}{\partial x} = -c\gamma v(\tau) + c\gamma \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau}, \quad (2)$$

где $v_1(\tau) = \partial T_1 / \partial \tau$ — скорость изменения температуры левой границы. Граничные условия для этого уравнения имеют вид

$$\vartheta(0, \tau) = 0; \quad \vartheta(H, \tau) = T_1(\tau) - T_2(\tau) = \Delta T(\tau), \quad (3)$$

где $\Delta T(\tau)$ — заданная функция. Начальное распределение температур будем характеризовать функцией $f(x) = \vartheta(x, 0)$. Дважды интегрируя равенство (2), получаем

$$\lambda \vartheta(x) + \int_0^x [E(\xi, \tau) - E(0, \tau)] d\xi = c\gamma \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^x \left(\int_0^u \vartheta(\xi, \tau) \times \right. \\ \left. \times d\xi \right) du - c\gamma v_1 \frac{x^2}{2} + c_1 x + c_2,$$

и, используя соотношения (3) для определения постоянных интегрирования c_1 и c_2 , приходим к уравнению

$$\lambda \vartheta(x) = c\gamma v_1 \frac{x(H-x)}{2} + \lambda \frac{x}{H} \Delta T(\tau) + \\ + c\gamma \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\int_0^x \left(\int_0^u \vartheta d\xi \right) du - \frac{x}{H} \int_0^H \left(\int_0^u \vartheta d\xi \right) du \right] + \\ + \frac{x}{H} \int_0^H [E(\xi) - E(0)] d\xi - \int_0^x [E(\xi) - E(0)] d\xi. \quad (4)$$

Преобразуем далее интегральные члены. Разность интегралов, стоящая в квадратных скобках, интегрированием по частям приводится к одному интегралу

$$\int_0^H \vartheta(\xi) K(x, \xi) d\xi,$$

где

$$K(x, \xi) = \begin{cases} x - \xi - \frac{x}{H}(H - \xi); & 0 \leq \xi \leq x \\ -\frac{x}{H}(H - \xi); & x \leq \xi \leq H \end{cases} \quad (5)$$

Что касается двух других слагаемых, то прежде чем преобразовать их, запишем выражение для $E(x)$, используя результаты работы [5],

$$E(x) = 2\pi \int_{\nu=1}^{\infty} \{n_{\nu}^2 [I_B(\nu, T_1(\tau)) - I_B(\nu, T_2(\tau))] \times \\ \times E_3[k_{\nu}(H-x)] - \int_{\xi=0}^x [j_{\nu}(T_1) - j_{\nu}(\xi)] E_2[k_{\nu}(x-\xi)] d\xi + \\ + \int_x^H [j_{\nu}(T_1) - j_{\nu}(\xi)] E_2[k_{\nu}(\xi-x)] d\xi\} d\nu, \quad (6)$$

где $I_B(\nu, T)$ — функция Планка; $j_{\nu}(x) = k_{\nu} n_{\nu}^2 I_B(\nu, T(x))$ — коэффициент излучения вещества. Преобразуя $E(x)$ с помощью формулы дифференцирования по параметру, находим

$$\frac{x}{H} \int_0^H [E(\xi) - E(0)] d\xi - \int_0^x [E(\xi) - E(0)] d\xi = F(x, \tau) + \\ + \int_{\xi=0}^H \Phi[\vartheta(\xi, \tau), x, \xi] d\xi, \quad (7)$$

где

$$F(x, \tau) = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{n_{\nu}^2}{k_{\nu}} [I_B(\nu, T_1) - I_B(\nu, T_2)] \times \\ \times \left\{ \frac{x}{H} [E_4(0) - E_4(k, H)] - E_4[k, (H-x)] + E_4(k, H) \right\} d\nu \quad (8)$$

и

$$\Phi[\vartheta(\xi, \tau), x, \xi] = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} n_{\nu}^2 [I_B(\nu, T_1) - I_B(\nu, \\ \vartheta(\xi, \tau))] \left\{ \frac{x}{H} [E_3[k, (H-\xi)] - E_3(x, \xi)] - \right. \\ \left. - E_3[k, (x-\xi)] + E_3(k, \xi) \right\} d\nu. \quad (9)$$

Подставляя выражения (7)–(9) и (5) в (4), приходим к следующему уравнению:

$$\vartheta(x, \tau) = \frac{c\gamma}{2\lambda} v_1 x (H-x) + \frac{x}{H} \Delta T(\tau) + \frac{1}{\lambda} F(k, \tau) + \\ + \frac{c\gamma}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{\xi=0}^H \vartheta(\xi, \tau) K(x, \xi) d\xi + \frac{1}{\lambda} \int_{\xi=0}^H \Phi[\vartheta(\xi, \tau), x, \xi] d\xi. \quad (10)$$

Нелинейное интегро-дифференциальное уравнение (10) определяет температурное распределение в слое при строгой постановке задачи, без введения каких-либо ограничений. Решение его

даже численными методами весьма громоздко, поэтому рассмотрим более простую модификацию, получаемую линеаризацией (10) с помощью соотношения

$$I_B(\nu, T_1) - I_B[\nu, \vartheta(x)] \approx \left(\frac{\partial I_B}{\partial T}\right)_{T_1} \vartheta(x, \tau). \quad (11)$$

Приближенное равенство (11) очень мало отличается от точного, если $\vartheta \ll T_1$, а именно такие условия чаще всего реализуются в теплофизическом эксперименте. Линеаризованное уравнение РКТ запишем так:

$$\begin{aligned} \frac{c\gamma}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^H \vartheta(\xi, \tau) K(x, \xi) d\xi = \vartheta(x) - \frac{c\gamma}{2\lambda} v_1(\tau) x (H - \\ - x) - \left[\frac{x}{H} + \frac{1}{\lambda} F_1(x, \tau) \right] \Delta T(\tau) - \\ - \frac{1}{\lambda} \int_{\xi=0}^H \vartheta(\xi, \tau) G(x, \xi, \tau) d\xi, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} F_1(x, \tau) = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{n^2}{k\nu} \left(\frac{\partial I_B}{\partial T}\right)_{T_1(\nu)} \left\{ \frac{x}{H} [E_4(0) - \right. \\ \left. - E_4(k, H)] - E_4[k, (H-x)] + E_4(k, H) \right\} d\nu \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} G(x, \xi, \tau) = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} n^2 \left(\frac{\partial I_B}{\partial T}\right)_{T_1(\nu)} \left\{ \frac{x}{H} [E_3[k, (H-\xi)] - \right. \\ \left. - E_3(k, \xi)] - E_3[k, (x-\xi)] + E_3(k, \xi) \right\} d\nu. \end{aligned} \quad (14)$$

Выражения (13) и (14) можно упростить, если оптические свойства материала позволяют вводить «серую» аппроксимацию, используя усредненные по спектру значения k и n . Такое усреднение не вызывает существенной погрешности, например, в случае толуола, сернистого кадмия или халькогенидных стекол [4]. Для «серой» среды

$$\begin{aligned} F_1(x, \tau) = \frac{8n^2\sigma T_1^3(\tau)}{k} \left\{ \frac{x}{H} [E_4(0) - E_4(kH)] - \right. \\ \left. - E_4[k(H-x)] + E_4(kH) \right\}; \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} G(x, \xi, \tau) = 8n^2\sigma T_1^3(\tau) \left\{ \frac{x}{H} (E_3[k(H-\xi)] - E_3(k\xi)) - \right. \\ \left. - E_3[k(x-\xi)] + E_3(k\xi) \right\}. \end{aligned} \quad (14a)$$

В любом случае решение уравнения (12) возможно только численными методами. Рассмотрим два из них, использование кото-

рых наиболее целесообразно. Первый базируется на замене производной $\partial\theta/\partial\tau$ конечно-разностным отношением. Здесь возможны три модификации. Пусть h — временной шаг, т. е. $\tau_p = \tau_{p-1} + h$. Тогда, используя формулу Тейлора, при малых h имеем

$$\theta(\tau_p) = \theta(\tau_{p-1}) + \left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_{\tau_{p-1}} h + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial\tau^2}\right)_{\tau_{p-1}} \frac{h^2}{2} + \dots \quad (15)$$

$$\theta(\tau_{p-1}) = \theta(\tau_p) - \left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_{\tau_p} h + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial\tau^2}\right)_{\tau_p} \frac{h^2}{2} - \dots \quad (16)$$

и с точностью до величины $O(h^2)$ находим (в общепринятых обозначениях)

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_{p-1} = \frac{\theta^{(p)} - \theta^{(p-1)}}{h}; \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_p = \frac{\theta^{(p)} - \theta^{(p-1)}}{h}. \quad (18)$$

Если же записать (15) для момента τ_{p-1} и вычесть (16) из нового равенства, то получим соотношение

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_p = \frac{\theta_{p+1} - \theta_{p-1}}{2h}. \quad (19)$$

Так как в данном случае отброшены члены, включающие третью и более высокие производные, то равенство (19) выполняется с точностью до величины $O(h^3)$. Используем теперь (17) — (19) для нахождения функции $\theta(x, \tau)$ в последовательные моменты времени, отличающиеся на величину h . Предварительно заметим, что интегральные члены в (12) могут определяться численно только с помощью квадратурных формул. Используя формулы открытого типа, например, формулу Гаусса порядка m , вместо (12) получаем

$$\frac{c\gamma}{\lambda} \cdot \frac{H}{2} \sum_{j=1}^m A_j K_{ij} \frac{\partial\theta_j}{\partial\tau} = \theta_i - L_i(\tau) - \frac{H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j \theta_j G_{ij}(\tau), \quad (20)$$

где

$$L_i(\tau) = \frac{c\gamma}{2\lambda} v_1(\tau) x_i (H - x_i) + \left[\frac{x_i}{H} + \frac{1}{\lambda} F_1(x_i, \tau) \right] \Delta T(\tau);$$

$$K_{ij} = K(x_i, \xi_j); \quad G_{ij}(\tau) = G(x_i, \xi_j, \tau); \quad \theta_i = \theta(x_i);$$

A_j — коэффициенты; x_i и ξ_j — узлы квадратурной формулы. Подставив (17) в (20) и обозначив

$$\phi_i^{p-1} = \theta_i^{(p-1)} - L_i(\tau_{p-1}) - \frac{H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j \theta_j^{(p-1)} G_{ij}(\tau_{p-1}),$$

получим систему m линейных алгебраических уравнений для приращений

$$\Delta \theta^{(p)} = \theta^{(p)}(x_j) - \theta^{(p-1)}(x_j)$$

$$\frac{c\gamma H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j K_{ij} \Delta \theta^{(p)} = h \psi_j^{(p-1)}; \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (21)$$

Процесс вычисления начинается с подстановки в правую часть начальных условий $\theta_j^{(0)} = f(x_j)$, после чего, решая (21), находим $\Delta \theta^{(1)}$, а затем $\theta_j^{(1)} = f(x_j) + \Delta \theta^{(1)}$. Полученные значения снова подставляем в правую часть, в результате чего находим $\Delta \theta_j^{(2)}$ и $\theta_j^{(2)}$ для момента времени $\tau_2 = 2h$. Вычисления продолжают по такой же схеме. Если же пользоваться формулой (18), то уравнение (20), будучи записано для момента времени τ_p , приводится к иной системе уравнений

$$\sum_{j=1}^m \left\{ \frac{H}{2\lambda} A_j [c\gamma K_{ij} + hG_{ij}(\tau_p)] - h^2 \delta_{ij} \right\} \theta_j^{(p)} =$$

$$= h \left[\frac{c\gamma H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j K_{ij} \theta_j^{(p-1)} - L_i \right]. \quad (22)$$

Вычислительный процесс (22) дает уже не приращения, а сами значения функции θ для каждого момента τ_p , определенные по известным значениям $\theta(\tau_{p-1})$. Наконец, с помощью формулы (19) удастся из (20) получить еще одну систему уравнений, связывающих значения $\theta(\tau_p)$ со значениями в два предыдущих момента времени $\tau_p - h = \tau_{p-1}$ и $\tau_p - 2h = \tau_{p-2}$, а именно:

$$\frac{c\gamma H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j K_{ij} \theta_j^{(p)} = \frac{c\gamma H}{2\lambda} \sum_{j=1}^m A_j K_{ij} \theta_j^{(p-2)} + 2h \psi_j^{(p-1)}. \quad (23)$$

Таким образом, конечно-разностная аппроксимация производной $\partial \theta / \partial \tau$ приводит к системе алгебраических уравнений, решая которую, можно определить температурный профиль в последовательные моменты времени τ_p . Очевидно, что при использовании любой из систем (21), (22), (23) точность получаемых результатов будет тем выше, чем меньше h . Все три модификации вычислительного процесса легко реализуются на ЭВМ.

Остановимся на принципиально ином методе решения уравнения РКТ, который сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений 1-го порядка. Представим решение в виде суммы

$$\theta(x, \tau) = \sum_{j=1}^N a_j(\tau) \varphi_j(x), \quad (24)$$

где $\varphi_j(x)$ — выбранные координатные функции, например, полиномы; $a_j(\tau)$ — неизвестные пока коэффициенты. Для определения этих коэффициентов подставим (24) в (12) и потребуем, чтобы полученное уравнение удовлетворялось в N точках x_1, x_2, \dots, x_N (метод коллокаций). Тогда

$$\sum_{j=1}^N \frac{da_j}{d\tau} \Phi_{ij} = \sum_{j=1}^N a_j \varphi_{ij} - L_i(\tau) - \frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^N a_j W_{ij}(\tau), \quad (25)$$

где введены обозначения $\varphi_{ij} = \varphi_j(x_i)$,

$$\Phi_{ij} = \frac{c\tau}{\lambda} \int_0^H \varphi_j(\xi) K(x_i, \xi) d\xi;$$

$$W_{ij}(\tau) = \int_{\xi=0}^H \varphi_j(\xi) G(x_i, \xi, \tau) d\xi, \quad (26)$$

или

$$\sum_{j=1}^N \frac{da_j}{d\tau} \Phi_{ij} = \sum_{j=1}^N \left[\varphi_{ij} - \frac{1}{\lambda} W_{ij}(\tau) \right] a_j - L_i(\tau). \quad (27)$$

Эту систему дифференциальных уравнений удобно представить в матричной форме

$$\Phi \frac{dA}{d\tau} = V(\tau) A(\tau) - U(\tau). \quad (28)$$

В последнем равенстве матрица Φ имеет только постоянные элементы Φ_{ij} , элементы матрицы V зависят от временной координаты: $V_{ij} = \varphi_{ij} - \frac{1}{\lambda} W_{ij}(\tau)$, $U(\tau)$ — вектор-функция, составляющие которой $L_i(\tau)$ известны, $A(\tau)$ — вектор-функция, состоящая из искомых коэффициентов $a_i(\tau)$. Функции $\varphi_j(x)$ всегда можно выбрать так, чтобы матрица Φ была неособенной. Тогда, находя обратную матрицу Φ^{-1} , имеем

$$\frac{dA}{d\tau} = \Phi^{-1} V(\tau) A(\tau) - \Phi^{-1} U(\tau). \quad (29)$$

Используя начальные условия, можно записать решение матричного уравнения (29) с помощью экспоненциальной функции от матрицы, однако такое представление практически мало пригодно. Коэффициенты $a_i(\tau)$ удобнее вычислять из уравнения (29) по известной схеме Рунге-Кутты [6]. Использование ЭВМ и в данном случае не вызывает затруднений. Заметим, что методы коллокаций и конечно-разностный можно применять и для решения интегрального уравнения (10).

Рассмотрев таким образом решение нестационарного уравнения РКТ в общей постановке, остановимся на двух частных случаях.

1. Температуры обеих границ постоянны и составляют $T_1 = f(0)$; $T_2 = f(H)$ ($f(x)$ — начальное распределение температур). Тогда $v_1(\tau) = 0$, а функции ΔT , F_1 и G не зависят от τ . Решение целесообразно представить в виде суммы двух функций

$$\vartheta(x, \tau) = \vartheta_1(x) + \vartheta_2(x, \tau), \quad (30)$$

первая из которых не зависит от времени и удовлетворяет стационарному интегральному уравнению

$$v_1(x) = \left[\frac{x}{H} + \frac{1}{\lambda} F_1(x) \right] \Delta T + \frac{1}{\lambda} \int_0^H \vartheta_1(\xi) G(x, \xi) d\xi, \quad (31)$$

а вторая определяется однородным интегро-дифференциальным уравнением

$$\begin{aligned} \frac{c\gamma}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^H \vartheta_2(\xi, \tau) K(x, \xi) d\xi = \vartheta_2(x, \tau) - \\ - \frac{1}{\lambda} \int_0^H \vartheta_2(\xi, \tau) G(x, \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (32)$$

Исходя из физического смысла представления (30), можно утверждать, что решение уравнения (32) асимптотически стремится к нулю, а сама функция $\vartheta(x, \tau)$ стремится к распределению, описываемому стационарным уравнением (31). Методы решения стационарного уравнения РКТ рассматривались ранее [3—5]. Что же касается уравнения (32), то метод коллокаций здесь особенно удобен.

2. Температуры обеих границ одинаковы и изменяются по линейному закону

$$T_1(\tau) = T_2(\tau) = T_H + b\tau. \quad (33)$$

Теперь $v_1(\tau) = b$ и $\Delta T(\tau) = 0$. Поскольку граничные условия здесь симметричны, удобно перейти к переменным $x = l + x'\xi = l + \xi'$, где $l = \frac{H}{2}$. Опуская для простоты штрихи у новых переменных

и проводя выкладки, аналогичные тем, которые привели к уравнению (12), находим

$$\begin{aligned} \frac{c\gamma}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{-l}^l \vartheta(\xi, \tau) K(x, \xi) d\xi = \vartheta(x) - \\ - \frac{c\gamma}{2\lambda} b(l^2 - x^2) - \frac{1}{\lambda} \int_{-l}^l \vartheta(\xi, \tau) G(x, \xi) d\xi, \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$\begin{aligned} K(x, \xi) = \begin{cases} -l - \xi; & -l < \xi < 0 \\ x - \xi; & 0 < \xi < x \quad (x > 0); \\ 0; & x < \xi < l \end{cases} \\ K(x, \xi) = \begin{cases} -l - \xi; & -l < \xi < x \\ -l - x; & x < \xi < 0 \quad (x < 0) \\ 0; & \xi > 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (35)$$

$$G(x, \xi) = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} n_{\nu}^2 \left(\frac{\partial T_B}{\partial T} \right)_{\tau_1} [E_3[k, (x-\xi)] - E_3[k, (l+\xi)]] d\nu. \quad (36)$$

Применяя для решения метод коллокаций и используя в качестве координатных функций симметрию, выберем полиномы четных степеней, представив искомое распределение в виде суммы

$$\vartheta(x, \tau) = \sum_{j=1}^N a_j(\tau) \left[1 - \left(\frac{x}{l} \right)^{2j} \right]. \quad (37)$$

Тогда из (26) для элементов матрицы Φ получаем точное равенство

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} &= \frac{c\gamma}{\lambda} \int_{-l}^l \left[1 - \left(\frac{\xi}{l} \right)^{2j} \right] K(x_i, \xi) d\xi = \\ &= \frac{c\gamma}{2\lambda} l^2 \left\{ \frac{1}{(j+1)(2j+1)} \left[1 - \left(\frac{x_i}{l} \right)^{2j+2} \right] - 1 + \left(\frac{x_i}{l} \right)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (38)$$

причем вектор-функция U не зависит от τ ,

$$U_i = \frac{c\gamma}{2\lambda} b (l^2 - x_i^2).$$

В работе [1] уравнение РКТ (34) было решено в простейшем предположении ($N=1$), когда температурное поле аппроксимировалось параболой 2-й степени. Найденное там решение показало, что временное изменение функции $\vartheta(x, \tau)$ резко разделяется на две стадии. Первая соответствует быстрому перераспределению температуры в слое, во второй $\vartheta(x, \tau)$ изменяется очень медленно, со скоростью, не превышающей 1–2% от скорости b изменения температуры границ. На этом основании 2-ю стадию предложено считать аналогом регулярного режима 2-го рода в непрозрачных телах. Интересно уточнить полученные в [1] результаты для иррегулярной стадии с помощью метода коллокаций. Расчеты были проведены на ЭВМ ВЭСМ-4. Вначале система уравнений (29) решалась методом Рунге — Кутты, а затем оказалось, что уже при $N=4$ временной интервал должен быть очень малым, иначе решение будет расходиться (значения коэффициентов a_j начинали сильно колебаться). Так как уменьшение интервала h влечет за собой значительное увеличение машинного времени счета, был выбран другой путь, состоящий в применении метода численного решения системы дифференциальных уравнений, обладающий большей точностью, чем метод Рунге — Кутты благодаря использованию большего числа членов разложения в ряд Тейлора правой части матричного уравнения (29). Обозначим $M = \Phi^{-1}U$ и заметим, что в интервале времени h матрица M может быть принята постоянной. Принимая во внимание незави-

Коэффициент погрешности	"j" ("r" время приращиваю греевса														
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130		
-1	0,379	3,752	7,689	11,446	14,976	17,751	11,119	9,960	2,250	5,922	3,558	5,922	5,040	1,33,143	4,5
163	2,253	0,918	0,555	7=0,589	5=3,895	2=4,119	4=5,104	4=5,194	9=6,571	4=9,714	4=9,714	4=9,714	4=9,714	4=9,714	4=9,714
	3,046	6,000	8,600	10,859	12,277	14,439	16,577	18,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619
163·10 ⁴	0,274	1,924	4,700	7,390	9,882	11,982	13,383	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300
163-10	3,276	3,969	3,820	3,464	3,036	2,653	2,313	2,012	1,757	1,526	1,312	1,112	0,922	0,752	0,600
	3,202	5,991	8,526	10,814	12,898	14,615	16,042	17,214	18,087	18,714	19,142	19,414	19,587	19,687	19,714
	2,087	7,758	13,043	17,838	21,147	23,336	24,817	25,587	25,587	25,587	25,587	25,587	25,587	25,587	25,587
	8,756	17,282	23,864	29,604	34,640	39,065	42,919	46,273	49,126	51,479	53,332	54,785	55,838	56,491	56,844
163	14,689	0,273	9,740	7,939	5,144	6,159	3,282	7,168	4,742	7,390	4,742	7,390	4,742	7,390	4,742
	5,543	1,092	9,616	6,842	0,747	6,249	3,942	7,834	2,990	9,990	2,990	9,990	2,990	9,990	2,990
	3,078	6,006	8,606	10,852	12,277	14,439	16,577	18,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619	15,619
	0,164	2,008	4,552	8,445	10,874	12,920	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300	14,300
163·10 ⁸	1,111	4,116	7,474	3,868	3,207	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724	2,724
163-10	2,149	1,459	-0,586	-0,377	-0,372	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125
	2,149	-1,459	0,586	0,377	0,372	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
	0,427	-1,008	0,027	-0,017	0,063	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062
	0,427	-1,008	0,027	-0,017	0,063	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062
	2,997	7,132	9,703	11,919	13,825	15,457	16,844	17,913	18,625	19,013	19,113	19,113	19,113	19,113	19,113

симось вектор-функции U от τ , находим последовательно ($B = \Phi^{-1}U$)

$$\begin{aligned}
 A' &= MA + B; \quad A'' = MA' = M(MA + B), \dots, \quad A^{(n)} = \\
 &= M^{(n-1)}(MA + B); \\
 \Delta A &= A - A_0 = A'h + A'' \frac{h^2}{2} + \dots + A^{(n)} \frac{h^n}{n!} = \\
 &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{M^{l-1} h^l}{l!} (MA_0 + B), \quad (39)
 \end{aligned}$$

где A_0 — вектор-функция в начале интервала h ; ΔA — приращение этой вектор-функции (совокупности коэффициентов a_j) за время h . Ряд (39) вычисляется на каждом шаге, причем расчеты показали, что члены его вначале растут, а затем убывают. В связи с этим иногда приходилось использовать до 20 членов: число их определялось из условия, согласно которому все элементы вектор-функции ΔA должны вычисляться с погрешностью менее 1%. Заметим, что метод Рунге — Кутты в данном случае равносильно использованию только трех членов этого же ряда.

Полученные значения коэффициентов $a_j(\tau)$ при различных N приведены в таблице для ряда моментов времени. Там же указаны максимальные температурные перепады в слое $\Delta T = \theta(0, \tau)$. В расчетах приняты значения $b = 800$ К/ч, $l = 1$ см, $T_n = 500$ К. Коэффициент поглощения k для простоты принят независимым от частоты («серая» среда) и для него выбраны два значения: 163 и $163 \cdot 10^8$ м⁻¹. Первое из них соответствует кварцевому стеклу (плавленому кварцу), а второе взято для возможности сопоставления со случаем непрозрачного вещества. Характерно, что для непрозрачного материала все коэффициенты, кроме a_1 , быстро стремятся к нулю. Это означает, что температурный профиль описывается параболой $a_1 \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right)$ ($a_1 = \Delta T$) в соответствии с теорией регулярного режима. Из-за наличия лучистого теплопереноса все коэффициенты a_j оказываются существенными и имеют разные знаки. Как видно, во всех случаях, приведенных в таблице, скорость изменения величины ΔT резко убывает и иррегулярная стадия переходит в регулярную в соответствии с [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Безрукова Е. Н., Мень А. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в условиях регулярного режима второго рода. ИФЖ, 1972, т. 22, № 2.
2. Безрукова Е. Н., Мень А. А., Сергеев О. А., Сеттарова З. С. Исследование характеристик переноса энергии в полупрозрачных средах. В сб. «Теплофизические свойства твердых веществ». «Наука», 1973.
3. Мень А. А. О температурных волнах в полупрозрачной среде. ТВТ, 1972, т. 10, № 5.

4. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в среде с селективными оптическими свойствами. ТВТ, 1971, т. 9, № 2.

5. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в плоском слое. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.

6. Березин И. К., Жидков В. И. Методы вычислений, т. 2. Физматгиз, 1965.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

О ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ В ЗАДАЧАХ
РАДИАЦИОННО-КОНДУКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

Рассмотрим возможные способы задания граничных условий для уравнений радиационно-кондуктивного теплообмена (РКТ), описывающих взаимосвязанные поля температур и излучения в полупрозрачной среде для плоского слоя в стационарном режиме. В полупрозрачном веществе наличие лучистой составляющей теплопереноса не позволяет использовать краевые условия уравнения теплопроводности, которые классифицируются как условия I—IV рода [1], поскольку они не учитывают баланс лучистой энергии у границы раздела среды. Большинство исследователей РКТ ограничиваются упрощенным описанием условий на границе, чаще всего принимая известными температуры границ T_1 и T_2 и используя модель диффузного или зеркального отражения на поверхности [2—6 и др.]. Иной случай, когда задается поток полной энергии Q , проходящей через слой, и температура одной поверхности T , описан в [7—9], однако применяемый в этих работах метод оказывается малоэффективным при описании граничных условий более сложного вида.

Рассмотрим различные типы границ.

1. *Непрозрачная граница.* Примером может служить граница металлического нагревателя у поверхности полупрозрачного образца (рис. 1). В этом случае имеет место непосредственный тепловой контакт полупрозрачного слоя с непрозрачным телом и может быть известна либо температура границы

$$T(0) = T_1, \quad (1)$$

либо полный поток энергии от нагревателя. Эта энергия в слое

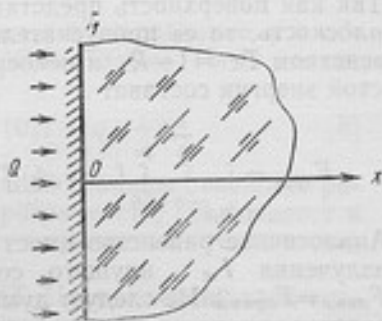


Рис. 1. Непрозрачная граница

переносится как теплопроводностью, так и излучением, поэтому

$$\left[-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + E(x) \right]_{x=0} = Q. \quad (2)$$

Здесь $E(x)$ — вектор потока лучистой энергии, аналитическое выражение которого находится решением уравнения переноса излучения (УПИ). Тепловая радиация непрозрачного тела должна учитываться при задании интенсивности излучения у поверхности, т. е. в граничных условиях для УПИ. Подробный вывод выражения для $E(x)$ приведен в [7].

2. *Прозрачная граница* (рис. 2). Пусть слева на поверхность полупрозрачного тела падает радиация со спектральной интенсивностью $I_{\nu n}(\varphi, \psi)$. Если тело имеет показатель преломления n , $n \neq 1$, то часть радиации отражается от границы, и коэффициент отражения R , (φ) может быть вычислен по формулам Френеля. Тогда поток лучистой энергии слева от границы будет

$$F_{\text{лев.}} = \int_{\nu} \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\psi=0}^{2\pi} I_{\nu n}(\varphi, \psi) [1 - R(\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi d\psi d\nu. \quad (3)$$

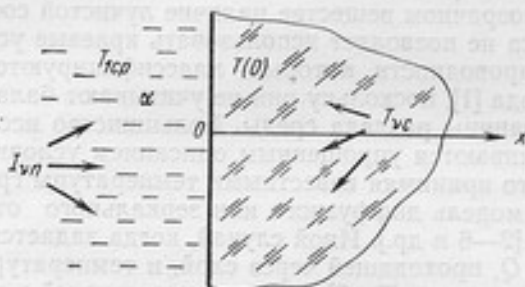


Рис. 2. Прозрачная граница

Так как поверхность представляет собой гладкую прозрачную плоскость, то ее пропускательная способность определяется равенством $T_{\nu} = 1 - R_{\nu}$, и непосредственно за границей поток лучистой энергии составит

$$F_{\text{прав.}} = \int_{\nu} \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\psi=0}^{2\pi} I_{\nu n}(\varphi, \psi) T_{\nu}(\varphi) \cos \varphi \sin \varphi d\varphi d\psi d\nu = F_{\text{лев.}} \quad (4)$$

Аналогичное равенство имеет место для собственного теплового излучения $I_{\nu c}$, идущего со стороны полупрозрачного тела $F_{\text{лев.с}} = F_{\text{прав.с}}$. Не следует думать, что интегрирование в (3) и (4) ведется только по тому участку спектра, где спектральный коэффициент поглощения k_{ν} практически равен нулю: значения k_{ν} мо-

гут колебаться в широких пределах, определяемых возможностью проникновения радиации в область $x > 0$ на любое конечное расстояние. Поступающая энергия слева может переноситься не только за счет излучения, но и за счет конвекции. Пусть окружающая среда имеет температуру T_{1cp} и коэффициент теплообмена α , тогда баланс энергии слева и справа от границы раздела выразится так:

$$F_{лев.} + \alpha [T_{1cp} - T(0)] = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} + F_{прав.}$$

и в силу (4)

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha [T_{1cp} - T(0)]. \quad (5)$$

Как видно, в данном случае наличие излучения не меняет граничных условий для температурного поля. Однако надо учесть, что $I_{\nu n}$ (φ, ψ) включается в вектор радиации (при решении УПИ). Отметим также, что тепловое излучение материальной среды, находящейся слева от границы, входит в интенсивность падающей радиации $I_{\nu n}$. Если конвекция отсутствует, то из (5) следует, что вблизи прозрачной границы имеет место нулевой градиент температур.

3. *Полупрозрачная граница.* Это случай, когда полупрозрачное вещество имеет области сильного поглощения, и поступающее извне излучение в этих интервалах спектра не проникает вглубь материала. Величина

$$q_1 = \int_{\nu} \int_{\varphi} \int_{\psi} I_{\nu n}(\varphi, \psi) [1 - R_{\nu}(\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi d\psi d\nu' \quad (6)$$

определяет радиацию, приходящуюся на указанные области спектра. В тех же спектральных диапазонах потери энергии за счет теплового излучения с поверхности материала составят

$$q_2 = 2\pi \int_{\nu} \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} \varepsilon_{\nu} I_B(\nu, T) \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\nu', \quad (7)$$

где ε_{ν} — спектральная степень черноты в направлении φ в области непрозрачности; $I_B(\nu, T)$ — функция Планка. Тогда баланс энергии дает

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha [T_{1cp} - T(0)] + q_1 - q_2. \quad (8)$$

Таким образом, в случае полупрозрачной границы внешняя радиация, приходящаяся на область прозрачности, включается в вектор E , а остальная ее часть входит в граничные условия для температурного поля.

Обратимся теперь к уравнению РКТ. Пусть плоский слой толщиной H полупрозрачного вещества граничит с двумя средами, имеющими температуру T_{1cp} и T_{2cp} ($T_{1cp} > T_{2cp}$). Вводя переменную

$$\vartheta(x) = T_{\text{ср}} - T(x), \quad (9)$$

для стационарного режима при отсутствии внутренних источников тепла имеем

$$\lambda \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} + \frac{dE(x)}{dx} = 0$$

и дважды интегрируя, находим

$$\lambda \vartheta(x) + \int_0^x E(\zeta) d\zeta = C_1 x + C_2. \quad (10)$$

Избавляясь от постоянных интегрирования, примем в (10) вначале $x=0$, а затем $x=H$. В результате получим

$$\vartheta(x) = \vartheta(0) - [\vartheta(0) - \vartheta(H)] \frac{x}{H} - \frac{1}{\lambda} \left[\int_0^x E(\zeta) d\zeta - \frac{x}{H} \int_0^H E(\zeta) d\zeta \right]. \quad (11)$$

Для дальнейшего преобразования (11) необходимо обратиться к конкретному выражению величины $E(x)$. Для уяснения общей идеи достаточно использовать наиболее простое выражение, которое соответствует «серой» среде [7]:

$$E(x) = 8n^2 \sigma T_{\text{ср}}^3 \Delta T_{\text{ср}} E_3 [k(H-x)] - 8n^2 \sigma T_{\text{ср}}^3 k \left\{ \int_0^x \vartheta(\zeta) E_2 [k(x-\zeta)] d\zeta - \int_x^H \vartheta(\zeta) E_2 [k(\zeta-x)] d\zeta \right\}, \quad (12)$$

где k и n — усредненные по спектру коэффициент поглощения и показатель преломления вещества; $\Delta T_{\text{ср}} = T_{1\text{ср}} - T_{2\text{ср}}$; σ — постоянная Стефана; $E_m(z)$ — интегро-экспоненциальная функция порядка m .

При выводе формулы (12) учитывалось, что при $\vartheta(x) \ll T_{1\text{ср}}$ можно провести линеаризацию с помощью соотношения

$$T^4(x) \approx T_{1\text{ср}}^4 - 4T_{1\text{ср}}^3 \vartheta(x). \quad (13)$$

Формула (12) справедлива, если отражением радиации на границах можно пренебречь [7]. В противном случае выражение для $E(x)$ значительно усложняется, загромождая дальнейшие выкладки и не внося ничего принципиально нового. Используя формулу дифференцирования по параметру, запишем второе выражение в квадратных скобках из (11) с помощью (12) в следующем виде:

$$\int_0^x E d\zeta - \frac{x}{H} \int_0^H E d\zeta = 8n^2 \sigma T_{\text{ср}}^3 \left[\frac{\Delta T_{\text{ср}}}{k} F(x) + \int_0^H \vartheta(\zeta) k(x, \zeta) d\zeta \right],$$

где

$$F(x) = E_4[k(H-x)] - E_4(kH) - \frac{x}{H} \left[\frac{1}{3} - E_4(kH) \right]; \quad (14)$$

$$K(x, \zeta) = E_3[k(x-\zeta)] - E_3(k\zeta) - \frac{x}{H} \{ E_3[k(H-\zeta)] - E_3(k\zeta) \}. \quad (15)$$

Вводя обозначение $N = 8n^2\sigma T_{cp}^3/k\lambda$, уравнение РКТ (11) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \vartheta(x) = \vartheta(0) - [\vartheta(0) - \vartheta(H)] \frac{x}{H} - N\Delta T_{cp} F(x) - \\ - Nk \int_0^H \vartheta(\zeta) K(x, \zeta) d\zeta. \end{aligned} \quad (16)$$

При $x=0$ и $x=H$ уравнение (16) переходит в тождество, поэтому для определения $\vartheta(0)$ и $\vartheta(H)$ необходимы два дополнительных равенства, которые получаются из граничных условий задачи. В простейшем случае, когда известны T_1 и T_2 , тем самым определяются и значения $\vartheta(0) = T_{1cp} - T_1$ и $\vartheta(H) = T_{1cp} - T_2$. Во всех остальных случаях граничные условия включают в себя производную $d\vartheta/dx$. Используя равенство (16), выразим ее следующим образом:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\vartheta(H) - \vartheta(0)}{H} - N\Delta T_{cp} F_1(x) - Nk \int_0^H \vartheta(\zeta) k_1(x, \zeta) d\zeta, \quad (17)$$

где

$$F_1(x) = kE_3[k(H-x)] - \frac{1}{H} \left[\frac{1}{3} - E_4(kH) \right]; \quad (18)$$

$$K_1(x, \zeta) = \begin{cases} -kE_2[k(x-\zeta)] - \frac{1}{H} \{ E_3[k(H-\zeta)] - E_3(k\zeta) \} \\ kE_2[k(\zeta-x)] - \frac{1}{H} \{ E_3[k(H-\zeta)] - E_3(k\zeta) \} \end{cases} \quad (19)$$

Пусть, например, в задаче имеет место граничное условие (2), тогда к (16) добавляется равенство

$$\begin{aligned} Q = \frac{\vartheta(H)}{H} \lambda + \frac{\vartheta(H)}{H} N\lambda \left[\frac{1}{3} - E_4(kH) \right] + \\ + \frac{Nk\lambda}{H} \int_0^H \vartheta(\zeta) \{ E_3[k(H-\zeta)] - E_3(k\zeta) \} d\zeta. \end{aligned} \quad (20)$$

Если же граничное условие имеет вид (8), то проводя предварительно его линеаризацию, находим

$$\lambda \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha \vartheta(0) + q_a - q_{c1} - \vartheta(0) F_2,$$

$$q_{c1} = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varepsilon_v(\varphi) J_B(v', T_{1cp}) \sin \varphi \cos \varphi d\varphi dv';$$

$$F_2 = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varepsilon_v(\varphi) \left(\frac{\partial J_B}{\partial T} \right)_{T_{1cp}} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi dv',$$

а q_n определяется равенством (6). Записывая (17) для $x=0$, получаем окончательно

$$\begin{aligned} \frac{\vartheta(H) - \vartheta(0)}{H} - N\Delta T_{cp} \left\{ kE_3(kH) - \frac{1}{H} \left[\frac{1}{3} - E_4(kH) \right] \right\} - \\ - Nk \int_0^H \vartheta(\zeta) \{ kE_2(k\zeta) - \frac{1}{H} [E_3[k(H-\zeta)] - E_3(k\zeta)] \} d\zeta = \\ = (\alpha - F_2) \vartheta(0) + q_n - q_{c1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Аналогичное равенство записывается для другой границы. Оба эти равенства вместе с уравнением (16) полностью описывают температурное поле среды.

На практике распределение температур находится численными методами, например, заменой интегральных членов в (16) по одной из квадратурных формул. Так как $\vartheta(0)$ и $\vartheta(H)$ неизвестны, целесообразно применять квадратурную формулу Маркова, где в число узлов включаются крайние точки $x=0$ и $x=H$. Из (16) получаем следующую систему ($p-2$) уравнений:

$$\begin{aligned} \vartheta_i = \vartheta_1 - (\vartheta_1 - \vartheta_p) \frac{x_i}{H} - N\Delta T_{cp} F_i - \\ - \frac{NkH}{2} \sum_{j=1}^p A_j \vartheta_j K_{ij}; \quad (i = 2, 3, \dots, p-1), \end{aligned} \quad (22)$$

где A_j — коэффициенты; x_i (ζ_i) — узлы квадратурной формулы порядка p ; $K_{ij} = K(x_i, \varphi_j)$; $F_i = F(x_i)$; $\vartheta_1 = \vartheta(0)$; $\vartheta_p = \vartheta(H)$. Два дополнительных уравнения, замыкающих систему, получаются из граничных условий — равенств (20), (21) или им подобных, причем входящие в них интегральные члены заменяются по той же квадратурной формуле. Например, вместо (20) имеем

$$\begin{aligned} Q = \vartheta_p \frac{\lambda}{H} \left\{ 1 + N \left[\frac{1}{3} - E_4(kH) \right] \right\} + \\ + \frac{Nk\lambda}{2} \sum_{j=1}^p A_j \vartheta_j \{ E_3[k(H-\zeta_j)] - E_3(k\zeta_j) \}. \end{aligned} \quad (23)$$

В настоящей работе рассматривались границы, индикатриса отражения которых имеет простейший вид (зеркальное отражение), так как именно этот случай чаще всего реализуется на

практике. Более сложные модели не изменяют проведенной выше классификации граничных условий, а лишь усложняют выражение вектора радиации, так как вместо одного уравнения РКТ приходится решать систему интегральных и интегро-дифференциальных уравнений [10]. Наконец, если условие $\theta(x) \ll T_{1\text{ср}}$ не выполняется, то уравнение РКТ остается нелинейным и анализ сводится к численному решению системы нелинейных алгебраических уравнений, а граничные условия (2), (5) или (8) дают дополнительные нелинейные уравнения, замыкающие эту систему.

В заключение отметим, что для каждого из рассмотренных типов граничных условий можно получить уравнение РКТ, исключая из равенства (10) постоянные C_1 и C_2 . Такое уравнение целиком определяло бы поле температур, ибо граничные условия уже вошли в него. Однако очевидно, что с усложнением граничных условий уравнение РКТ стало бы более громоздким, особенно в тех случаях, когда баланс энергии на границе включает в себя производную $d\theta/dx$. В этом случае даже численный расчет сопряжен с большой подготовительной работой, кроме того, затрудняется сравнительный анализ решений для разных условий на границе. Поэтому изложенная выше интерпретация представляется более целесообразной, поскольку для всех решений уравнение остается неизменным, а специфика конкретной задачи переносится на граничные условия, играющие роль дополнительных соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Теория теплопроводности. «Высшая школа», 1967.
2. Фялиппов Л. П. Влияние излучения и поглощения среды на процесс теплопередачи. «Вестник МГУ», сер. ест. и физ.-мат. наук, вып. 2, 1954.
3. Адрианов В. Н. Радиационно-кондуктивный и радиационно-конвективный теплообмен. В сб.: «Тепло- и массоперенос», т. 2. «Энергия», 1965.
4. Poltz H. «Int J. Heat Mass. Transf.», 1965, v. 8.
5. Суринов Ю. А., Савельев А. В. К развитию методов теории переноса тепла излучением и теплопроводностью в поглощающей и рассеивающей среде. «Изв. АН СССР». «Энергетика и транспорт», 1971, № 1.
6. Висканта Р., Грош Р. Теплопередача, т. 83, сер. С. «Мир», 1962.
7. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в плоском слое. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.
8. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в среде с селективными оптическими свойствами. ТВТ, т. 9, 1971, № 2.
9. Мень А. А. Об одном интегральном уравнении лучисто-кондуктивного теплообмена. ИФЖ, т. 18, 1970, № 3.
10. Мень А. А. Общий случай зеркально-диффузионного отражения радиации на границах плоского слоя в условиях лучисто-кондуктивного теплообмена. ИФЖ, т. 20, 1971, № 5.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Радиометрический эффект является одним из наиболее сложных явлений в динамике разреженного газа. Несмотря на то, что с момента его открытия прошло 100 лет, до сих пор не разработана теория, удовлетворительно объясняющая этот эффект во всем диапазоне значений числа Кнудсена. Имеющиеся же экспериментальные исследования носят в основном лишь качественный характер и часто противоречат друг другу, в особенности это относится к исследованиям на однопластинчатом радиометре.

Длительное время однопластинчатый радиометр использовался лишь для измерения энергии излучения. В настоящее время он применяется при исследовании пондеромоторных приемников излучения [1], измерении погрешностей вакуумных микровесов [2] и теплопроводности тонких слоев твердых веществ [3].

Теория однопластинчатого радиометра достаточно проста в области свободномолекулярного режима (число Кнудсена $Kn \gg 1$).

Согласно формуле Кнудсена [4], радиометрическая сила равна

$$F = \alpha \frac{PS}{4T} \Delta T, \quad (1)$$

где α — коэффициент аккомодации; P и T — давление и температура газа в сосуде; ΔT — разность температур противоположных поверхностей крылышка; S — площадь крылышка радиометра.

В области течения со скольжением ($Kn < 1$) имеется несколько теоретических зависимостей [5—8], полученных из различных предположений.

А. Эйнштейн [5] силу, действующую на однопластинчатый радиометр, односторонне нагреваемый лучистым потоком, объясняет наличием молекулярного потока на кромке крылышка радиометра, а ширину зоны, в которой действует этот поток, принимает равной длине свободного пробега молекул газа. Он дает

конечную формулу без вывода и считает ее справедливой по порядку величины. Подробный вывод, проделанный автором настоящей статьи показал, что в формуле Эйнштейна должен быть постоянный множитель, равный $1/4$. Тогда ее окончательный вид будет следующим:

$$F = \frac{1}{4} P \lambda \frac{\Delta T}{T}, \quad (2)$$

где λ — длина свободного пробега молекул газа.

Более строгой является теория П. Эпштейна [6] и Т. Секлам [7]. Они рассматривали радиометрическую силу, как результат взаимодействия термических потоков скольжения, возникающих в газе у границы с твердым телом, когда поверхность последнего не является изотермической. Для одноатомного газа они получили зависимость, которая, будучи выраженной через макроскопические параметры газа, имеет вид:

$$F = 3\pi \frac{\mu^2 R}{P} \Delta T, \quad (3)$$

где μ — динамическая вязкость; R — газовая постоянная, отнесенная к единице массы.

Теория Тимирязева [8] объясняет радиометрический эффект термодиффузионными потоками, возникающими между крыльшками радиометра и стенкой сосуда. Согласно этой теории

$$F = A \frac{\mu^2 R}{P} \Delta T, \quad (4)$$

где A — постоянная, определяемая геометрическими характеристиками радиометра. Однако формула (4) получена для малых зазоров между крыльшком радиометра и стенкой сосуда, что не выполняется в имеющихся экспериментальных работах, в том числе и в настоящей. Заметим, что формулы (3) и (4) даже качественно отличаются от зависимости (2). Если учесть, что $\lambda \approx \frac{1}{P}$,

то согласно (2), радиометрическая сила не зависит от давления газа, в то время как по формулам (3) и (4) она обратно пропорциональна давлению газа. Что касается переходной области течения газа ($Kn \approx 1$), то здесь вообще отсутствует какое-либо теоретическое описание явления. Следует заметить, что все приведенные зависимости получены для случая, когда коэффициенты аккомодации обеих поверхностей крыльшка одинаковы, а формулы (2) — (4), кроме того, действительны только при $\alpha = 1$.

Рассмотрим более общий случай, когда коэффициенты аккомодации передней и задней поверхностей крыльшка различны. Как показано в работе [9], в области свободномолекулярного режима сила, действующая на твердую стенку площадью S со стороны разреженного газа, равна

$$F = \frac{PS}{2} \left[1 + \sqrt{\frac{T - \alpha(T - T_{c1})}{T}} \right], \quad (5)$$

где P и T — давление и температура газа в сосуде радиометра; α и $T_{ст}$ — коэффициент аккомодации и температура стенки.

Применяя эту формулу для описания облученной и необлученной поверхностей крылышка радиометра и суммируя алгебраически полученные результаты, будем иметь для силы, действующей на крылышко радиометра со стороны разреженного газа, следующее выражение:

$$F = \alpha_1 \frac{PS}{4T} \Delta T + \Delta \alpha \frac{PS}{4T} \Delta T_2 = F_{терм} + F_{акк}, \quad (6)$$

где S — площадь крылышка радиометра; $\Delta \alpha = \alpha_1 - \alpha_2$; $\Delta T_2 = T_{ст2} - T$; $\Delta T = T_{ст1} - T_{ст2}$ индекс «1» относится к облученной поверхности крылышка, индекс «2» — к необлученной).

Таким образом, сила, действующая на крылышко радиометра со стороны разреженного газа, состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое $F_{терм}$, которое назовем термической составляющей, определяется разностью температур ΔT противоположных поверхностей крылышка. Второе слагаемое $F_{акк}$ (аккомодационная составляющая) определяется разностью коэффициентов аккомодации этих поверхностей. Если коэффициенты аккомодации обеих поверхностей крылышка одинаковы, то формула (6) переходит в формулу Кнудсена (1).

При облучении крылышка радиометра на него, наряду с силами $F_{терм}$ и $F_{акк}$ действуют силы давления света $F_{д.св}$ и возможные тепловые помехи $F_{т.л}$. Таким образом, полная сила, действующая на крылышко радиометра при облучении одной его стороны, равна

$$F = F_{терм} + F_{акк} + F_{д.св} + F_{т.л}. \quad (7)$$

Заметим, что термическая составляющая радиометрического эффекта $F_{терм}$ и является собственно радиометрической силой в том смысле, как понимали радиометрический эффект предыдущие исследователи, и именно для этой составляющей предпринимались попытки теоретического описания. В области течения со скольжением и в переходной области также действуют все четыре составляющие сил. Аддитивность вклада этих составляющих и правомерность использования общей формулы (7) доказаны в настоящей работе экспериментально.

Из изложенного выше видно, что для выделения термической составляющей радиометрического эффекта необходимо последовательно облучать обе стороны крылышка радиометра. Действительно, принимая направление распространения луча положительным, находим, что силы $F_{терм}$ и $F_{д.св}$ сохраняются по величине и направлению, оставаясь всегда положительными независимо от направления облучения. Сила $F_{акк}$ определяется различием в степени обработки противоположных поверхностей крылышка, а сила $F_{т.л}$ зависит лишь от положения крылышка в сосуде радиометра. Следовательно, при последовательном двустороннем облучении крылышка, когда оно находится в одном опре-

деленном положении, силы $F_{\text{анк}}$ и $F_{\text{т.л}}$ сохраняют свою величину, но меняют знак. Если обозначить среднеарифметическое значение сил при облучении передней и задней поверхности крылышка через $F_{\text{ср}}$, то

$$F_{\text{терм}} = F_{\text{ср}} - F_{\text{д.св}} \quad (8)$$

Очевидно, что только при последовательном двустороннем облучении крылышка можно выделить термическую составляющую радиометрического эффекта. При этом из эксперимента вычисляется сила $F_{\text{ср}}$, а сила $F_{\text{д.св}}$ находится либо из эксперимента при очень низком давлении в сосуде, либо расчетным путем по известной спектральной мощности падающего лучистого потока и оптическим свойствам материала крылышка (так делалось в настоящей работе).

Тем не менее в известных экспериментальных работах [10] и [11], предпринятых для проверки зависимостей (2) и (3), исследования проводились при одностороннем облучении крылышка. Последнее обстоятельство не позволяет интерпретировать результаты этих работ, а результаты их даже качественно противоречат друг другу. Последовательное двустороннее облучение крылышка проводилось лишь в работах [1, 12]. Однако целью работы [12] было измерение давления света, специально радиометрический эффект не исследовался. Работа [1] также посвящена в основном измерению давления света. Что же касается исследования радиометрических сил, то в силу ряда причин (большая погрешность измерения давления, отсутствие контроля идентичности коэффициентов отражения противоположных поверхностей металлического крылышка и т. д.) его следует считать лишь качественным.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные о радиометрическом эффекте на однопластинчатом радиометре во всех областях течения газа.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование термической составляющей радиометрического эффекта, или собственно радиометрической силы, в широком диапазоне чисел Кнудсена и сравнение полученных результатов с представленными теоретическими зависимостями. В эксперименте измерялась мощность падающего на крылышко лучистого потока, рассчитывалось спектральное распределение энергии противоположных поверхностей крылышка при известных спектральных коэффициентах поглощения и отражения крылышка и его теплопроводности, измерялось давление газа в сосуде радиометра и величина сил, действующих на крылышко при последовательном облучении обеих его сторон. В качестве рабочего газа использовался воздух.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. В стеклянной вакуумной камере 10, имеющей форму шара диаметром 11 см с окнами из оптического кварцевого стекла КВ на

12. 13. 14. 220В~

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11.

PHO-250-5
 2-CHD-1

220В~

Рис. 1. С. О. И. У. Т. О. В. О. В. А.

кварцевой нити 6 подвешено коромысло 9 с двумя одинаковыми образцами 8. К вертикальной перекладине коромысла прикреплено зеркальце 7. Камера теплоизолирована ватой 5 и закрыта колпаком из фанеры 4 с кварцевыми окнами. Для устранения электрических и магнитных помех сверху надет заземленный стальной кожух 3. Лучистый поток, действующий на образец, создается прожектором 12 типа ПР-300, в котором использована кинолампа К-30-400, отградуированная на источник типа А. Для исключения инфракрасной и ультрафиолетовой областей из спектра излучения источников служат фильтры 11 из стекол ЖС-10 и СЗС-24. Мощность лучистого потока, падающего на образец, измеряется термисторным приемником излучения.

Питание рабочего источника осуществляется от сети 220 В через стабилизатор 14 типа 2 СНД-1 и автотрансформатор 13 типа РНО-250. Угол поворота коромысла измеряется с помощью осветителя от гальванометра 2 и шкалы 1. Рабочая камера соединяется с вакуумной системой, которая при заполнении ловушки жидким азотом позволяет получить вакуум до $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Давление газа в рабочей камере измерялось в диапазоне от атмосферного давления до 700 Па образцовым вакуумметром ВО с использованием принципа расширения газа в откачанный дозированный объем, а в диапазоне 400—0,067 Па — двумя компрессионными манометрами. Основные геометрические размеры конструкции и параметры эксперимента представлены в таблице.

| Характеристика | Материал образца | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Стекло ИКС-1 | Стекло ИКС-1 | Сталь 1Х18Н9Т |
| Обработка плоскостей | 14 кл | 14 кл | 10 кл |
| Диаметр, мм | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Толщина, мм | 0,200 | 0,400 | 0,400 |
| Длина плеча коромысла, мм | 12,96 | 12,91 | 13,24 |
| Момент инерции подвеса, г·см ² | 0,1368 | 0,2750 | 0,9150 |
| Период свободных крутильных колебаний, с | 37,14 | 61,8 | 102,5 |
| Постоянная кручения, Н·м | $3,90 \cdot 10^{-10}$ | $2,87 \cdot 10^{-10}$ | $3,44 \cdot 10^{-10}$ |
| Удельная мощность лучистого потока, падающего на образец, Вт/м ² | 127,5 | 127,5 | 115,5 |
| Расчетная разность температур противоположных поверхностей образца, К | $1,02 \cdot 10^{-3}$ | $5,01 \cdot 10^{-3}$ | $0,962 \cdot 10^{-3}$ |
| Расчетное значение силы давления света, Н | $2,25 \cdot 10^{-11}$ | $2,82 \cdot 10^{-11}$ | $4,05 \cdot 10^{-11}$ |

Сила, действующая на крылышко радиометра, составляет

$$F = \frac{2\pi^2 I d}{\epsilon^2 L l}, \quad (9)$$

где J и τ — момент инерции коромысла и период его свободных колебаний соответственно; d — отклонение светового пятна на шкале; L — расстояние от зеркала до шкалы; l — плечо коромысла (расстояние от оси вращения коромысла до центра образца). Найдем погрешность измерения силы. Погрешности измерения величин J , l , τ определяют случайную погрешность измерения силы, однако при исследовании характера зависимости $F = F(P)$ они проявляются как систематические и поэтому их целесообразнее рассматривать отдельно. Погрешности такого рода обозначим δ . Погрешности $\frac{\delta(l)}{l}$ и $\frac{\delta(J)}{J}$ не превышают 0,03%, и ими можно пренебречь, а погрешность $\frac{\delta(\tau)}{\tau}$ равна 0,2%.

Погрешности измерения величин L и d являются случайными и проявляются в опыте обычным (случайным) образом. Такие погрешности обозначим σ . Величина $\frac{\sigma(L)}{L}$ не превышает 0,1%, и ею пренебрегаем, погрешность $\frac{\sigma(d)}{d}$ зависит от давления газа и может быть доминирующей в данном эксперименте.

Погрешность термической составляющей, наряду с погрешностью измерения силы, определяется погрешностью задания мощности лучистого потока. Последняя связана с колебаниями тока в цепи питания рабочего источника (эта погрешность равна 0,1%) и неидентичностью положения источника при облучении передней и задней стороны крылышка — допускается сдвиг источника вдоль оси луча на 0,5 мм, что приводит к неопределенности в величине лучистого потока, равной 0,05%. Суммарная средняя квадратическая погрешность задания мощности лучистого потока равна

$$\frac{\sigma(q)}{q} = \sqrt{\left[\frac{\sigma(q)_L}{q}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(q)_I}{q}\right]^2} = \sqrt{(0,001)^2 + (0,0005)^2} = 0,0011 = 0,11\% \quad (10)$$

Используя известное свойство пропорциональности между силой, действующей на крылышко радиометра и мощностью падающего лучистого потока, получим погрешность измерения термической составляющей, обусловленную неопределенностью мощности лучистого потока,

$$\frac{\sigma_q(F_{\text{терм}})}{F_{\text{терм}}} = \frac{\sigma(q)}{q} \cdot \frac{(|F_1| + |F_2|)}{2F_{\text{терм}}} \quad (11)$$

Эта погрешность для стеклянных образцов мала и не принималась в расчет, однако для стального образца $\frac{|F_1| + |F_2|}{2F_{\text{терм}}} \gg 1$, ее необходимо учитывать. По этой же причине для стального образца необходимо учитывать возможную неидентичность коэффи-

коэффициентов отражения противоположных поверхностей образца $\Delta\rho$. На эту величину вводилась поправка

$$\psi(F_{\text{терм}}) = \frac{\Delta\rho}{2(1-\rho)} F_1. \quad (12)$$

Значение этой поправки для стального образца ($\Delta\rho=0,002$) зависит от давления газа и не превышает 13%. Случайная погрешность $\frac{\sigma(\Delta T)}{\Delta T}$ равна погрешности задания мощности лучистого потока и, так как согласно (10), она составляет 0,11%, ею пренебрегали.

Таким образом, относительная средняя квадратическая погрешность измерения величины $\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}$ равна

$$\frac{\sigma\left(\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}\right)}{\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}} = \sqrt{\left[\frac{\sigma(d)}{d}\right]^2 + \left[\frac{\sigma_q(F_{\text{терм}})}{F_{\text{терм}}}\right]^2}. \quad (13)$$

Второе слагаемое под корнем учитывалось лишь для стального образца.

Та часть $\delta(\Delta T)$ случайной погрешности определения разности температур ΔT , которая при исследовании зависимости $\frac{F}{\Delta T}=f(P)$

проявляется как систематическая, определяется погрешностями: мощности лучистого потока (3%), измерения теплопроводности материала образца (5%) и погрешностью, связанной с неточностью определения оптических характеристик образца и спектрального состава излучения (2%). Суммируя эти погрешности и погрешность $\frac{\delta(\tau)}{\tau}$ по законам сложения случайных величин,

получим

$$\frac{\delta\left(\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}\right)}{\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}} \sqrt{(0,03)^2 + (0,05)^2 + (0,02)^2 + (0,002)^2} = 0,06 = 6\%. \quad (14)$$

Эта погрешность увеличивает коридор ошибок, рассчитанный по формуле (29), однако не влияет на дисперсию экспериментальных точек около осредненной зависимости, а лишь может сдвинуть эту осредненную кривую, сохранив вид зависимости. Относительная средняя квадратическая погрешность измерения давления составляет 1% в диапазоне от атмосферного давления до 700 Па и 3% в диапазоне 400—7 Па и 5% в диапазоне 7—0,067 Па. На рис. 2 и 3 представлены результаты для крылышка из стекла ИКС-1 толщиной 0,2 мм, когда оно находилось в двух различных положениях А и Б в сосуде радиометра. Переход из положения А в Б осуществляется поворотом пробки с подвесом

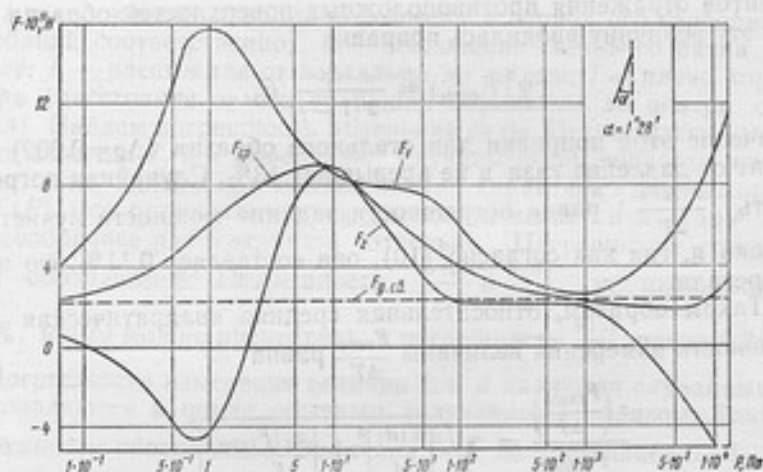


Рис. 2. Силы, действующие на радиометр (образец из стекла ИКС-1 толщиной 0,2 мм, положение А)

F_1 и F_2 — силы, действующие на крылышко при облучении сторон, условно названных первой и второй, соответственно; $F_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое значение сил F_1 и F_2 ; $F_{\text{д.св}}$ — расчетное значение силы давления света; P — давление газа в сосуде

на 180° . Это проводилось с целью выяснения влияния положения крылышка радиометра в сосуде на величину силы, действующей на него. Вследствие асимметрии камеры расположение исследуемого образца относительно стенок сосуда не было идентичным в положениях А и Б. Как видно из рис. 2 и 3, силы F_1 и F_2 , дейст-

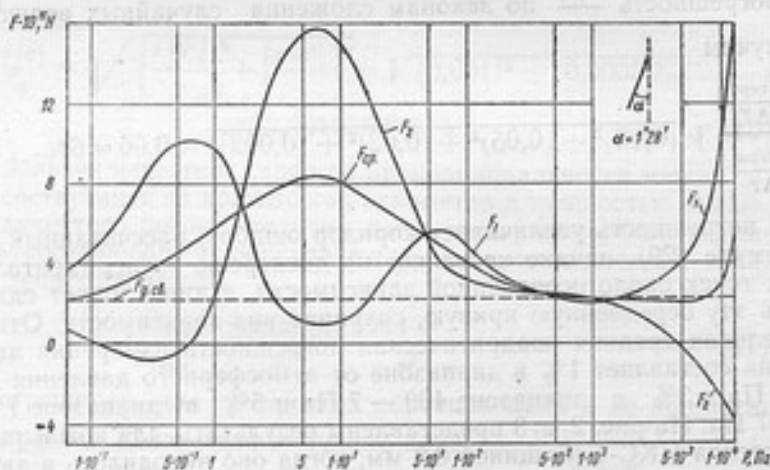


Рис. 3. Силы, действующие на радиометр (образец из стекла ИКС-1 толщиной 0,2 мм, положение Б)

вующие на крылышко при облучении первой и второй его стороны, существенно различны в двух положениях до давления 0,4 Па, а при меньшем давлении величины этих сил практически не зависят от положения образца в сосуде. Сила же F_{cp} одинакова в обеих положениях в пределах погрешности эксперимента. Это свидетельствует о том, что тепловые помехи, действующие на крылышко, зависят от положения его в сосуде радиометра. При давлении меньше 0,4 Па эти помехи пропадают, и, наряду с силой давления света и термической составляющей, на крылышко действует лишь аккомодационная составляющая, которая прин-

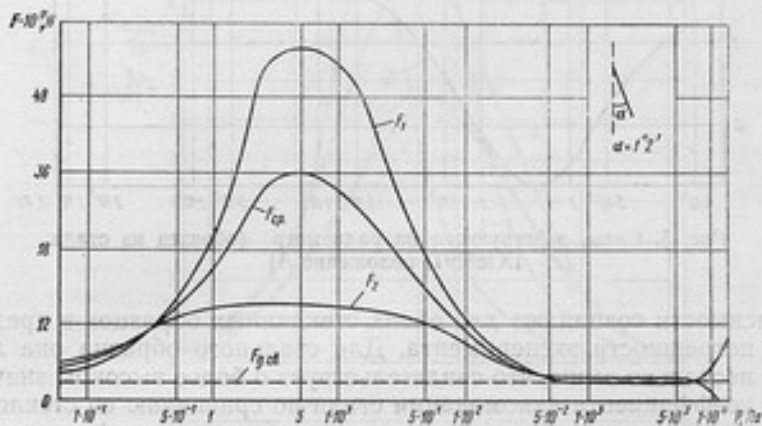


Рис. 4. Силы, действующие на радиометр (образец из стекла ИКС-1 толщиной 0,4 мм, положение А)

ципально не зависит от положения крылышка в сосуде. Причем как тепловые помехи, так и аккомодационную составляющую удается полностью исключить последовательным двухсторонним облучением крылышка радиометра. Следовательно, экспериментально подтверждается справедливость общего выражения (7), согласно которому все составляющие вносят аддитивный вклад в общую силу.

Исследования на образцах толщиной 0,4 мм из стекла ИКС-1 и стали 1Х18Н9Т проводились лишь в положении А. Результаты представлены на рис. 4, 5. Из рис. 5 видно, что силы F_1 и F_2 , действующие на стальной образец при низких давлениях, более чем на порядок превышают термическую составляющую радиометрического эффекта. Это, по-видимому, связано с недостаточной идентичностью обработки поверхностей образца, что приводит к различию коэффициентов аккомодации этих поверхностей, хотя они и обрабатывались по одинаковому классу.

На рис. 6 приведены зависимости от давления газа термической составляющей радиометрического эффекта, отнесенной к единичной разности температур противоположных поверхностей образцов для всех трех исследованных образцов. Видно, что эти

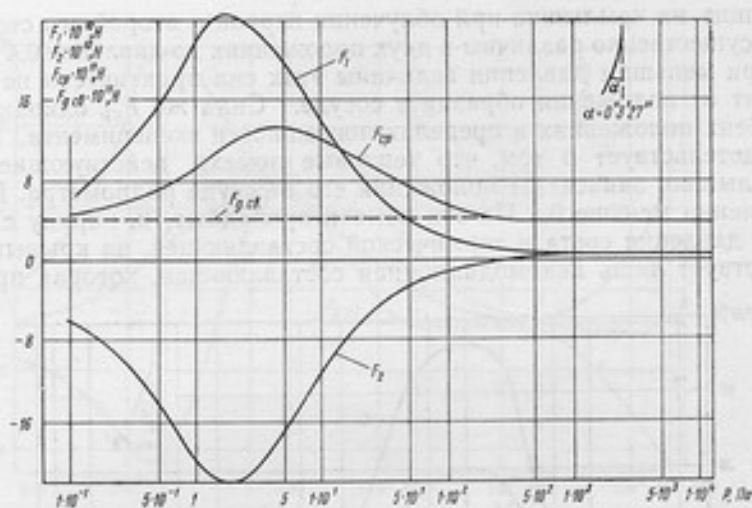


Рис. 5. Силы, действующие на радиометр (образец из стали 1X18H9T, положение А)

зависимости совпадают для обоих стеклянных образцов в пределах погрешности эксперимента. Для стального образца она лежит несколько выше, что свидетельствует о более высоком значении коэффициента аккомодации стали по сравнению со стеклом. На рис. 6 отмечено значение числа Кнудсена, равное 1, когда за характерный линейный размер принят диаметр образца. Тогда вся область исследованных давлений соответствует изменению числа Кнудсена от 10^{-5} до 10, т. е. охватывает все режимы течения газа. Здесь же приведено сравнение полученных экспериментальных результатов с известными теоретическими зависимостями. В области свободномолекулярного режима наблюдается хорошее совпадение с формулой Кнудсена (1) при коэффициенте аккомодации, равном на стекле 0,7, а на стали 1. В области течения со скольжением точно не выполняется ни одна из теоретических зависимостей. Экспериментальные результаты наиболее близки к зависимости Эпштейна (3), почти на порядок превышают значения, рассчитанные по формуле Тимирязева (4) и даже качественно не согласуются с выражением Эйнштейна, согласно которому величина $\frac{F_{\text{терм}}}{\Delta T}$ не зависит от давления газа и равна $16,8 \cdot 10^{-8}$ Н/К. Это свидетельствует о несправедливости предположек, положенных Эйнштейном в основу своей теории. Что касается теории Эпштейна, то можно ожидать, что при некотором уточнении граничных условий скольжения и введении в задачу температурного скачка на границе между газом и твердым телом можно будет добиться лучшего приближения теории к эксперименту. (О недостатках теории Темирязева говорилось ранее).

Наряду с радиометрическими силами были измерены силы, действующие на крылышко радиометра в области континуума, где основную роль играют конвективные токи. В работе [13] показано, что конвективные силы пропорциональны углу между плоскостью крылышка и вертикальной плоскостью. В связи с этим были измерены эти углы*. Однако проведенные эксперименты не обнаружили зависимости, указанной в работе [13].

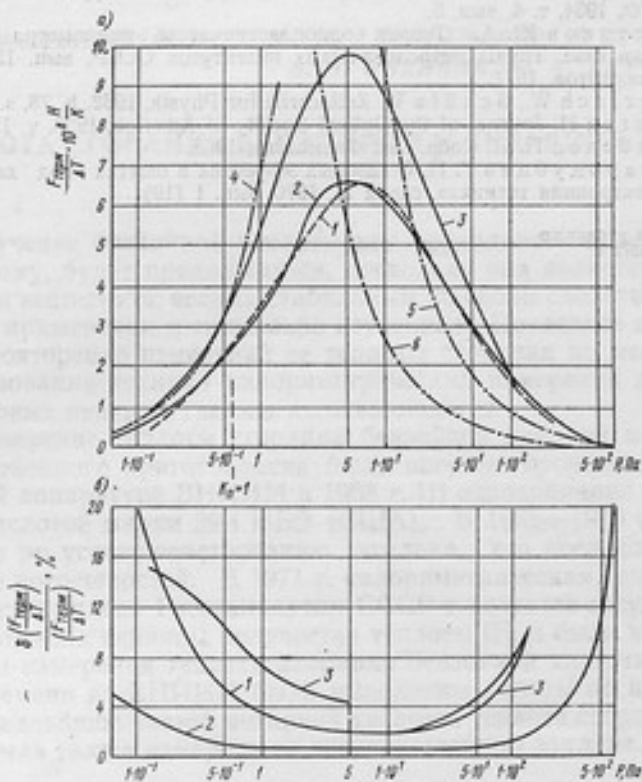


Рис. 6. Зависимости от давления термической составляющей радиометрического эффекта, отнесенной к единичной разности температур (а) и случайной средней квадратической погрешности измерения этой величины (б):

1 — стекло ИКС-1 толщиной 0,2 мм; 2 — стекло ИКС-1 толщиной 0,4 мм; 3 — сталь 1×18Н9Т толщиной 0,4 мм; 4 — по формуле Кюндсена [1]; 5 — по формуле Эштейна [3]; 6 — по формуле Тимирязева [4]

ЛИТЕРАТУРА

1. Валитов Р. А., Кокодий Н. Г., Кубарев А. В. и др. Измерение характеристик оптических квантовых генераторов. Изд-во стандартов, 1969.

* Их значения приведены на рис. 2—5. Здесь правой стороне образца соответствует первая сторона (сила F_1).

2. Микровзвешивание в вакууме. Сб. ст. под редакцией Р. Уолкера. «Металлургия», 1965.
3. Чистяков Ю. А. Способ определения теплопроводности и тонких пленок, Авт. свид. № 295037. «Бюллетень изобретений», 1971, № 7.
4. Knudsen M. The kinetic theory of gases. London, 1952.
5. Эйнштейн А. Собрание научных трудов, т. 3. «Наука», 1966.
6. Epstein P. Zeitschrift fur Physik, 1929, B. 54, s. 537.
7. Sexl T. Zeitschrift fur Physik, 1928, b. 52, s. 249.
8. Темиряев А. К. Радиометрический эффект как функция давления газа. ЖЭТФ, 1934, т. 4, вып. 5.
9. Чистяков Ю. А. Теория однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
10. Gerlach W., Schütz W. Zeitschrift fur Physik, 1932, b. 78, s. 43.
11. Marsh H. Journal of the Optical Society of America, 1926, v. 12, p. 135.
12. Лебедев П. И. Собр. соч. Физматгиз, 1963.
13. Стародубцев Г. П. О газовых эффектах в опытах под давлением света. «Электронная техника», серия 11, 1970, вып. 1 (19).

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ БЕНЗОЙНОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ

Изучение бензойной кислоты как образцового вещества, по-видимому, будет продолжаться, поскольку она является единственным веществом, весьма стабильным по своим свойствам, удобным в применении и тщательно изученным. Последнее не исключает повторение измерений ее теплоты сгорания по мере совершенствования техники калориметрических измерений и появления новых центров, где она изготавливается.

Измерение теплоты сгорания бензойной кислоты марки К-1 отечественного приготовления было впервые проведено на эталонной аппаратуре ВНИИМ в 1968 г. [1] одновременно с бензойной кислотой марки 39-і НВЭ (США). В 1968—1970 гг. велась работа по усовершенствованию эталона, его исследованию и оценке погрешностей. В 1971 г. калориметрическая аппаратура была утверждена Госстандартом СССР в качестве государственного эталона единицы количества теплоты [2], и были вновь проведены измерения теплоты сгорания бензойной кислоты. К тому же времени во ВНИИМ были выполнены работы по получению и исследованию чистой янтарной кислоты, теплота сгорания которой была также измерена на государственном эталоне.

Средства измерений

Государственный первичный эталон единицы количества теплоты — джоуля представляет собой комплекс следующей аппаратуры: калориметрической установки, включающей жидкостный калориметр с устройством для измерений температуры и пультом для регулировки режима работы калориметра; установки для определения теплового эквивалента калориметра, включающей средства измерений времени, силы тока и напряжения на электрическом сопротивлении в калориметрическом сосуде.

Калориметрическая установка, входящая в состав эталона, в основном не отличается от установки В-06 [3], за исключением нагревателя калориметра, служащего для его градуировки. На-

греватель изготовлен из проволоки нового стабильного сплава — терминала, полученного во ВНИИМ [4], и выполнен в виде двух витков спирали, помещенных в стеклянную трубку. Трубка заполнена кремнийорганической жидкостью. Продолжительность главного периода не изменилась, форма температурной кривой также сохранилась прежней. Изменился способ зажигания брикета вещества, разогрев запальной платиновой проволоки производится за счет тока разряда конденсаторов емкостью 20 мкФ, причем энергия зажигания изменяется в пределах 0,5—2,0 Дж. Мощность электрической энергии, подаваемой на нагреватель, рассчитывается по значениям силы тока и напряжения, измеряемым с помощью потенциометра Р309, а время фиксируется печатающим хронографом с погрешностью отсчета 0,002 с. Источником электрической энергии является аккумуляторная батарея с напряжением 110 В. Одновременность подключения нагревателя к цепи батареи и хронографа обеспечивается кулачковым механизмом. Длительность процесса замыкания и размыкания контактов цепи батареи и нагревателя не превышает 0,001 с. Измерение тока и напряжения производится с помощью образцовых катушек сопротивления 0,59 и 1000 Ом. Проверка этих катушек периодически производится во ВНИИМ с погрешностью, не превышающей 0,001%. Катушка 0,59 Ом отличается от стандартных размерами: высота ее 200 мм, диаметр также 200 мм. Увеличение размеров обусловлено большой тепловой нагрузкой: сила тока составляет 1,7 А. Катушки помещены в бачки с сухим трансформаторным маслом.

Температура воды в калориметрическом сосуде измеряется равноделенным палочным ртутно-стеклянным термометром с условной шкалой, охватывающей 2°С и с ценой наименьшего деления 0,0065°С. Погрешность отсчета по термометру с помощью оптического устройства равна $6,5 \cdot 10^{-5}$ °С. Термометр был разработан и изготовлен в лаборатории Клинического термометрового завода. Он отличается от серийных приборов увеличенным резервуаром ртути.

Характеристика образцов

Бензойная кислота марки К-1 получена путем двукратной перекристаллизации из воды, последующей двукратной вакуумной сублимации и зонной сублимации на установке УЗПС-03. Чистота, определенная криометрическим методом, составила $99,9977 \pm 0,0009$ мол. % основного компонента.

Янтарная кислота получена в результате четырехкратной перекристаллизации из воды промышленной кислоты чистотой 99,0 мол. %. Для удаления следов растворителя перекристаллизованная кислота выдерживалась в сушильном шкафу при 80°С в течение 50 ч. Дополнительная очистка и осушка производилась сублимацией кислоты в вакууме при температуре, не превышаю-

шей 130° С. Этот способ удаления воды имеет преимущества по сравнению со способом, предложенным Вандерзее [10].

Степень чистоты очищенной янтарной кислоты устанавливалась методом дифференциального потенциометрического титрования. Необходимая точность анализа обеспечивалась сочетанием весового метода с потенциометрическим [13]. Чистота янтарной кислоты была найдена равной $100,01 \pm 0,01$ мол.%. Оценка погрешности анализа чистоты янтарной и бензойной кислот была произведена при доверительной вероятности 0,95.

Методика сжигания

Исследуемые вещества перед сжиганием прессовались в цилиндрические брикеты диаметром 12 мм, высотой 6 мм с отверстием вдоль оси образца. Бензойная кислота массой 1 г сжигалась с помощью платиновой проволоки, а для сжигания янтарной кислоты массой 2 г применялась еще и хлопчатобумажная нить. Брикеты вещества взвешивались с помощью весов СМД-1000 с погрешностью $5 \cdot 10^{-6}$ г.

Кислород при заполнении бомбы очищался от горючих примесей нагреванием в печи при температуре 700° С, а от влаги, негорючих частиц и двуокси углерода — путем пропускания через фильтры.

Для определения поправки на окисление азота в бомбе использовалась методика, разработанная во ВНИИМ [5].

При определении массы образцов плотность бензойной кислоты принималась равной $1,320$ г/см³, янтарной — $1,562$ г/см³, а нити — $1,50$ г/см³.

Изменения температуры, полученные из опыта, корректировались введением поправок на теплообмен и выступающий столбик ртути. Поправка на теплообмен вычислялась по формуле Реньо-Пфаундлера, а погрешность, связанная с приближенностью формулы, оценивалась на основе теоретического рассмотрения [6].

Длительность главного периода во всех опытах была одинакова и составляла 12,5 мин.

Измерение теплового эквивалента

Тепловой эквивалент калориметра определялся путем измерения количества теплоты, выделяющегося при прохождении электрического тока через нагреватель калориметра. Количество теплоты, выделявшееся при сгорании бензойной и янтарной кислот, отличалось от электрической энергии, подаваемой в калориметр при градуировке, соответственно на 20 и 900 Дж. Значения теплового эквивалента и теплоты сгорания приведены к начальной температуре опыта 25° С.

Результаты определения теплового эквивалента калориметра (H), вычисленные из экспериментальных данных измерения напряжения на нагревателе (U), силы тока (I), времени (τ) и подъему температуры (ΔT) приведены в табл. 1. В расчетах для обеих кислот использовались результаты одного и того же определения теплового эквивалента с учетом теплоемкости продуктов сгорания.

Значение теплового эквивалента корректировалось с учетом теплоты, выделившейся на проводниках в промежутке между сосудом и оболочкой. Поправка оценивалась как половина этого количества теплоты и составляла 0,6 Дж/К.

Стабильность условий проведения опытов характеризуется разбросом значений константы охлаждения K в пределах от $3,04 \cdot 10^{-5}$ до $3,08 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а также разбросом сопротивления нагревателя в сосуде при градуировке калориметра от 60,704 до 60,709 Ом.

Таблица 1

Измерение теплового эквивалента калориметра

| Номер опыта | U , В | I , А | τ , с | ΔT , К | $K \cdot 10^5$, с^{-1} | R , Ом | H , Дж/К |
|-------------|---------|---------|------------|----------------|----------------------------------|----------|------------|
| 1 | 103,842 | 1,71052 | 149,153 | 1,8365 | 3,06 | 60,708 | 14425,9 |
| 2 | 103,849 | 1,71060 | 149,332 | 1,8373 | 3,06 | 60,709 | 14428,9 |
| 3 | 103,846 | 1,71064 | 148,941 | 1,8340 | 3,07 | 60,706 | 14426,6 |
| 4 | 103,791 | 1,70979 | 149,110 | 1,8341 | 3,06 | 60,704 | 14427,3 |
| 5 | 103,790 | 1,70974 | 149,085 | 1,8339 | 3,08 | 60,705 | 14425,9 |
| 6 | 103,788 | 1,70964 | 149,183 | 1,8350 | 3,04 | 60,708 | 14425,6 |
| 7 | 103,802 | 1,70986 | 149,042 | 1,8335 | 3,08 | 60,708 | 14427,6 |
| 8 | 103,845 | 1,71064 | 148,941 | 1,8340 | 3,08 | 60,708 | 14426,4 |
| 9 | 103,784 | 1,70975 | 149,117 | 1,8340 | 3,05 | 60,709 | 14427,5 |
| 10 | 103,841 | 1,71064 | 149,118 | 1,8362 | 3,07 | 60,709 | 14425,7 |

Измерение теплоты сгорания бензойной кислоты

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплота сгорания бензойной кислоты К-1

| Номер опыта | m , г | ΔT , К | $K \cdot 10^5$, с^{-1} | $\Delta E_{\text{эжк}}$, Дж | $\Delta E_{\text{азот}}$, Дж | $\Delta U^{\text{теор}}$, кДж/кг | $-\Delta U/M$, кДж/кг |
|-------------|---------|----------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 1 | 1,00000 | 1,8330 | 3,02 | 0,8 | 7,6 | 26418,7 | 26437,3 |
| 2 | 1,00031 | 1,8338 | 3,04 | 0,8 | 8,2 | 26421,4 | 26440,0 |
| 3 | 0,99956 | 1,8323 | 3,06 | 0,7 | 7,9 | 26420,0 | 26438,6 |
| 4 | 1,00074 | 1,8342 | 3,05 | 0,8 | 7,1 | 26416,9 | 26435,5 |
| 5 | 1,00032 | 1,8336 | 3,01 | 0,9 | 7,4 | 26419,0 | 26437,6 |
| 6 | 0,99741 | 1,8278 | 3,02 | 0,9 | 7,0 | 26412,7 | 26431,3 |
| 7 | 0,99958 | 1,8318 | 3,05 | 0,9 | 7,6 | 26412,4 | 26431,0 |
| 8 | 1,00053 | 1,8341 | 3,03 | 0,9 | 7,6 | 26420,5 | 26439,1 |
| 9 | 1,00060 | 1,8391 | 3,06 | 0,9 | 7,5 | 26418,4 | 26437,0 |
| 10 | 1,00052 | 1,8341 | 3,03 | 0,8 | 7,9 | 26420,5 | 26439,0 |

Теплоты сгорания бензойной кислоты:

$-\Delta U/M$ — теплота сгорания при нормальных бомбовых условиях;

$-\Delta U^0/M$ — теплота сгорания при стандартных термодинамических условиях;

ΔT — подъем температуры в калориметрическом опыте;

$\Delta E_{\text{заж}}$ — количество теплоты, выделяющееся при зажигании;

$\Delta E_{\text{азот}}$ — количество теплоты образования азотной кислоты и окислов азота;

m — масса бензойной кислоты;

$M=122,118$ — молекулярная масса бензойной кислоты.

Среднее значение теплоты сгорания при нормальных бомбовых условиях равно 26436,6 кДж/кг, оценка среднего квадратического отклонения результата равна 1,0 кДж/кг, т. е. 0,004%. Соответствующее значение теплоты сгорания для стандартных термодинамических условий равно 26418,0 кДж/кг. Приведение полученных значений теплоты сгорания к стандартным термодинамическим условиям осуществлялось в соответствии с рекомендациями [7].

Среднее значение теплового эквивалента равно 14426,7 Дж/К, оценка среднего квадратического отклонения результата равна 0,3 Дж/К, т. е. 0,002%.

Измерение теплоты сгорания янтарной кислоты

Результаты измерения двух партий янтарной кислоты представлены в табл. 3, где все обозначения сохранены теми же, что

Таблица 3

Теплота сгорания янтарной кислоты

| Номер опыта | m , г | ΔT , К | $K \cdot 10^3$, $с^{-1}$ | $-\Delta U/M$, кДж/кг | $-\Delta U^0/M$, кДж/кг |
|-------------|---------|----------------|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| Партия 1 | | | | | |
| 1 | 2,00073 | 1,7623 | 3,04 | 12649,1 | 12633,1 |
| 2 | 1,99883 | 1,7610 | 3,03 | 12647,7 | 12631,7 |
| 3 | 1,99603 | 1,7600 | 3,06 | 12651,4 | 12635,4 |
| 4 | 2,00048 | 1,7607 | 3,03 | 12654,8 | 12638,8 |
| 5 | 2,00056 | 1,7601 | 3,05 | 12650,0 | 12634,0 |
| 6 | 1,99983 | 1,7598 | 3,05 | 12647,8 | 12631,8 |
| 7 | 1,99869 | 1,7604 | 3,05 | 12648,6 | 12632,6 |
| 8 | 2,00107 | 1,7612 | 3,05 | 12654,8 | 12638,8 |
| 9 | 1,99567 | 1,7558 | 3,06 | 12654,5 | 12638,5 |
| Среднее | | | | 12651,0 | 12635,0 |
| Партия 2 | | | | | |
| 1 | 1,99832 | 1,7588 | 3,03 | 12651,3 | 12635,3 |
| 2 | 1,99930 | 1,7587 | 3,01 | 12649,2 | 12633,2 |
| 3 | 1,99672 | 1,7569 | 3,02 | 12651,7 | 12635,7 |
| 4 | 1,98662 | 1,7484 | 3,03 | 12652,4 | 12636,4 |
| 5 | 2,00023 | 1,7599 | 3,05 | 12649,3 | 12633,3 |
| 6 | 1,99574 | 1,7516 | 3,02 | 12647,3 | 12633,3 |
| Среднее | | | | 12650,5 | 12634,5 |

и для бензойной кислоты. Теплота сгорания нити определялась по массе нити и удельной теплоте сгорания, равной 16914,3 кДж/кг. Значение ее измерено по семи опытам. В расчетах принято значение молекулярной массы янтарной кислоты $M=118,088$. Приведение данных опытов к стандартным термодинамическим условиям выполнено по схеме, приведенной в [7].

Из табл. 3 видно, что условия теплообмена в опытах сжигания обеих партий янтарной кислоты весьма близки к условиям сжигания бензойной кислоты и к условиям определения теплового эквивалента.

Среднее значение теплоты сгорания по результатам измерений, полученных в опытах с обеими партиями янтарной кислоты, равно 12634,6 кДж/кг для стандартных термодинамических условий. Оценка среднего квадратического отклонения результата равна 0,5 кДж/кг, т. е. 0,004%.

Погрешность измерений

Общая погрешность определения теплоты сгорания образцовых веществ выводится с учетом случайных и систематических погрешностей на основе [6] при следующих предположениях: распределение случайных погрешностей подчиняется нормальному закону; серии измерений, полученные для разных партий кислоты, являются неравноточными; доверительная вероятность имеет значение $\alpha=0,95$; неисключенные остатки систематических погрешностей подчиняются равномерному закону распределения.

Значение общей погрешности результата вычисляется квадратическим суммированием случайной предельной погрешности Δ_r и неисключенного остатка систематической погрешности Δ_s :

$$\Delta = \sqrt{\Delta_r^2 + \Delta_s^2}. \quad (1)$$

Случайная предельная погрешность Δ_r измерения теплоты сгорания бензойной кислоты К-1 вычисляется по данным табл. 2.

$$\Delta_r = t(\alpha, p) s = 2,3 \cdot 1,0 = 2,3 \text{ кДж/кг},$$

где $t(\alpha, p)$ — коэффициент Стьюдента при $\alpha=0,95$ и $p=n-1$ (n — число измерений); s — оценка среднего квадратического отклонения среднего арифметического — $\Delta U/M$.

Неисключенная систематическая погрешность Δ_s имеет доминирующую составляющую, обусловленную погрешностью измерения теплового эквивалента (см. табл. 1) и рядом частных погрешностей теплового происхождения [6]. Эта погрешность равна

$$\Delta_s = 1,5 \text{ кДж/кг}. \quad (2)$$

Общая погрешность, вычисленная по формуле (1), равна

$$\Delta = \sqrt{2,3^2 + 1,5^2} = 2,8 \text{ кДж/кг}.$$

Случайная погрешность Δ_r измерения теплоты сгорания ян-

тарной кислоты вычислена по данным табл. 4 для двух серий (рядов измерений) на основе предположений, изложенных выше:

Таблица 4

| Параметры | Серии измерений | | Общий результат |
|--------------------------|-----------------|---------|-----------------|
| | Первая | Вторая | |
| n | 9 | 6 | — |
| s | 1,0 | 0,6 | 0,5 |
| $t(\alpha, k)$ | 2,3 | 2,6 | 2,2 |
| Δt , кДж/кг | 2,3 | 1,6 | 1,1 |
| $-\Delta U^0/M$, кДж/кг | 12635,0 | 12634,5 | 12634,6 |

Общая погрешность, вычисленная по формуле (1), равна

$$\Delta = \sqrt{1,1^2 + 1,5^2} = 1,8 \text{ кДж/кг.}$$

При этом неисключенная систематическая погрешность оценена величиной $\Delta_s = 1,5$ кДж/кг.

На основании результатов измерений удельной теплоты сгорания бензойной кислоты марок К-1 и 39-*i*, выполненных во ВНИИМ в 1968 г. [1, 6], а также данных, полученных в 1971 г. и приведенных в настоящей статье, можно отметить, что в пределах погрешностей результаты измерений подтверждают рекомендованное в [8] значение $-\Delta U/M$.

Таблица 5

| Год | Марки кислоты | Чистота, мол. % | $-\Delta U/M$, кДж/кг |
|---------|---------------|-----------------|------------------------|
| 1968 г. | К-1 | 99,995 | 26432,9 ± 6,0 |
| [1,6] | 39- <i>i</i> | 99,997 | 26436,0 ± 4,9 |
| 1971 г. | К-1 | 99,998 | 26436,6 ± 2,8 |

Погрешности измерений, приведенные в [1] для кислот К-1 и 39-*i* были откорректированы и приведены в табл. 5 с учетом данных, полученных в работе [6].

Результат измерения удельной теплоты сгорания янтарной кислоты, приведенный к стандартным термодинамическим условиям, может быть представлен в виде

$$-\Delta U^0/M = 12634,6 \pm 1,8 \text{ кДж/кг.}$$

Теплоты сгорания янтарной кислоты экспериментально изучалась в 1955—1964 гг. [12—15]. По оценкам авторов оригинальных работ погрешности измерений находятся в пределах 2,5—7,5 кДж/кг, а значения теплоты сгорания — от 12629,8 до 12642,8 кДж/кг [9]. Полученное в настоящей работе значение теплоты сгорания янтарной кислоты является, по нашей оценке, од-

ним из наиболее точных и может быть в дальнейшем использовано для вычисления среднего значения, которое будет рекомендоваться при применении янтарной кислоты в качестве вторичного образцового вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Б. Н., Сергеев О. А., Микина В. Д. Метрологические исследования в термохимии и теплофизике. «Измерительная техника», 1969, № 9.
2. ГОСТ 8.026—72. «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный первичный эталон единицы количества теплоты». Изд-во стандартов, 1972.
3. Микина В. Д., Олейник Б. Н. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ. Труды институтов Комитета, вып. 84 (144). Изд-во стандартов, 1966.
4. Кухарь В. В. Новые прецизионные сплавы электрического сопротивления. ПТЭ, 1971, № 4.
5. Александров Ю. И., Микина В. Д., Новиков Г. А. О поправке на окисление азота при определении теплоты сгорания. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.
6. Олейник Б. Н. Точная калориметрия, изд. 2-е. Изд-во стандартов, 1973.
7. Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Усвяцева Т. Р. Приведение теплоты сгорания органических веществ общей формулы $C_nH_mC_x$ к стандартным термодинамическим условиям. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
8. Олейник Б. Н., Усков В. С. Бензойная кислота — образцовое вещество для калориметрических определений. ЖФХ, 1964, № 9.
9. Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Псавако Б. Р., Усвяцева Г. Р. О применении янтарной кислоты в качестве вторичного образцового вещества в калориметрии сжигания. Труды метрологических институтов СССР, вып. 129 (189). Изд-во стандартов, 1971.
10. Vandersee C. E., Westrum E. F. «I. Chem. Thermodynamics», 1970, v. 2.
11. Pilcher G. and Sutton L. F. «Phil Trans», 1955, v. 23.
12. Good W. D. S., Scott D. W., Waddington G. «I. Phys. Chem», 1956, v. 60.
13. Bates R. G., Wichers S. «I. Res. N. B. S.», 1957, v. 59, N 1.
14. Keith W. A., Mackle H. «Trans, Faraday Soc», 1958, v. 54.
15. Wilhoit R. C., Shiao D. «I. Chem. Eng. Data», 1964, v. 9.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ МОДЕЛИ КАЛОРИМЕТРА СЖИГАНИЯ В ВИДЕ ДВУХСОСТАВНОГО ШАРА С МГНОВЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛА

Для точного определения количества теплоты, выделяющейся при различных физико-химических процессах, используются сложные калориметрические системы, которые при анализе температурных полей могут быть представлены с помощью сравнительно простых моделей [1].

Эталонный массивный калориметр для определения теплоты сгорания органических соединений, разработанный во ВНИИМ, выполнен в виде двухсоставного шара. Рассмотрим его температурное поле. Шар A окружен сферическим слоем B . Теплофизические свойства тел A и B различны. Тело B находится в состоянии теплообмена с окружающей средой согласно закону Ньютона. Начальные температуры тел A и B одинаковы и равны нулю. В начальный момент времени на поверхности $r=R_1$ тела A мгновенный источник создает тепловой импульс $Q=bc\gamma$.

Дифференциальные уравнения теплопроводности для тел A и B соответственно имеют вид

$$\frac{\partial t_1(r, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \left[\frac{\partial^2 t_1(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial t_1(r, \tau)}{\partial r} \right] (\tau > 0; 0 < r < R_1), \quad (1)$$

$$\frac{\partial t_2(r, \tau)}{\partial \tau} = a_2 \left[\frac{\partial^2 t_2(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial t_2(r, \tau)}{\partial r} \right] (\tau > 0; R_1 < r < R_2). \quad (2)$$

Начальные и граничные условия следующие:

$$t_1(r, 0) = t_2(r, 0) = 0; \quad (3)$$

$$t_1(R_1, \tau) = t_2(R_1, \tau); \quad (4)$$

$$k_1 \frac{\partial t_1(R_1, \tau)}{\partial r} = \frac{\partial t_2(R_1, \tau)}{\partial r}, \quad k_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial t_1(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad t_1(0, \tau) \neq \infty; \quad (6)$$

$$-\frac{\partial t_2(R_2, \tau)}{\partial r} + H [t_1 - t_2(R_2, \tau)] = 0, \quad H = \frac{a}{\lambda_2}. \quad (7)$$

Решение задачи находим операционным методом, используя условия (3) — (7) [2].

Разобьем функцию $t_1(r, \tau)$ на две, введя новые переменные

$$t_1(r, \tau) = u(r, \tau) + v(r, \tau), \quad (8)$$

где

$$u(r, \tau) = \frac{b}{8\pi r R_x \sqrt{\pi a_1 \tau}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-R_x)^2}{4a_1 \tau}\right] - \exp\left[-\frac{(r+R_x)^2}{4a_1 \tau}\right] \right\}. \quad (9)$$

Выражение (9) является решением задачи охлаждения неограниченного тела, которое в начальный момент времени получило тепловой импульс $Q = bc\gamma$, мгновенно распределенный вдоль сферической поверхности $r = R_x$.

Функция $v(r, \tau)$ удовлетворяет уравнению (1), так как $t_1(r, \tau)$ и $u(r, \tau)$ являются его решениями. Следовательно,

$$\frac{\partial v(r, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \left[\frac{\partial^2 v(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial v(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (10)$$

Начальное условие для переменной τ будет

$$v(r, 0) = 0. \quad (11)$$

Для решения уравнения (10) воспользуемся методом преобразования Лапласа

$$[rV_L(r, s)]' - \frac{s}{a} V_L(r, s) = 0,$$

где $V_L(r, s) = L[v(r, \tau)]$ — изображение функции $v(r, \tau)$.

Решение этого уравнения в общем виде можно записать так:

$$V_L(r, s) = M_1 \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{a_1}} r}{r} + N_1 \frac{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{s}{a_1}} r}{r}. \quad (12)$$

Соотношение (8) для изображения $T_{L1}(r, s) = L[t_1(r, \tau)]$ имеет вид

$$T_{L1}(r, s) = U_L(r, s) + V_L(r, s), \quad (13)$$

где $V_L(r, s)$ — изображение функции $v(r, \tau)$, т. е.

$$U_L(r, s) = \frac{b}{8\pi r R_x \sqrt{a_1 s}} \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r - R_x|\right) - \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r + R_x|\right) \right]. \quad (14)$$

Следовательно,

$$T_{L1}(r, s) = \frac{b}{8\pi r R_x \sqrt{a_1 s}} \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r - R_x|\right) - \right.$$

$$-\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r+R_x|\right) \Big] + M_1 \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{a_1}} r}{r} + N_1 \frac{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{s}{a_1}} r}{r}. \quad (15)$$

Согласно соотношению (9), функция $u(r, \tau)$, как и ее изображение, является четной относительно R_x , поэтому из условия (6) следует

$$\frac{\partial v(0, \tau)}{\partial \tau} = 0, \quad V_L(0, s) = 0,$$

откуда $M_1 = 0$.

Окончательно решение для изображения $T_{L1}(r, s)$ имеет вид

$$T_{L1}(r, s) = \frac{b}{8\pi r R_x \sqrt{a_1 s}} \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r-R_x|\right) - \right. \\ \left. - \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{a_1}} |r+R_x|\right) \right] + N_1 \frac{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{s}{a_1}} r}{r}. \quad (16)$$

Решение дифференциального уравнения [2] для изображения $T_{L2}(r, s) = L[t_2(r, \tau)]$ будет следующим:

$$T_{L2}(r, s) = M_2 \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{a_2}} r}{r} + N_2 \frac{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{s}{a_2}} r}{r}. \quad (17)$$

Постоянные N_1, M_2, N_2 определяем из граничных условий (4) — (7). После ряда преобразований получим решения для изображений $T_{L1}(r, s)$ и $T_{L2}(r, s)$

$$T_{L1}(r, s) = \frac{\frac{b q_1}{4\pi R_x} \operatorname{sh} q_1 R_x [\operatorname{sh} q_1 (R_1 - r) \psi_4(R_1) - k_\lambda \psi_1(R_1) \psi_3(R_1 - r)] + t_j \operatorname{Bi}_2 R_1 R_2 q_2 \operatorname{sh} q_1 r}{r s [\operatorname{sh} q_1 R_1 \psi_4(R_1) - k_\lambda \psi_1(R_1) \psi_3(R_1)]} \quad (18)$$

$$T_{L2}(r, s) = \frac{-\frac{b k_\lambda R_1}{4\pi R_x} q_1^2 \operatorname{sh} q_1 R_x \psi_1(r) + t_j \operatorname{Bi}_2 R_2 [\psi_2(r) \operatorname{sh} q_1 R_1 - k_\lambda \psi_3(R_1) \operatorname{sh} q_2 (R_1 - r)]}{r s [\operatorname{sh} q_1 R_1 \psi_4(R_1) - k_\lambda \psi_1(R_1) \psi_3(R_1)]}, \quad (19)$$

где

$$\psi_1(r) = (1 - \operatorname{Bi}_2) \operatorname{sh} q_2 (r - R_2) + q_2 R_2 \operatorname{ch} q_2 (r - R_2);$$

$$\psi_2(r) = \operatorname{sh} q_2 (R_1 - r) - q_2 R_1 \operatorname{ch} q_2 (R_1 - r);$$

$$\psi_3(r) = \operatorname{sh} q_1 r - q_1 K_1 \operatorname{ch} q_1 r;$$

$$\psi_4(r) = [(1 - \operatorname{Bi}_2) - q_1^2 R_1 R_2] \operatorname{sh} q_2 (r - R_2) + q_2 [R_2 - R_1 (1 - \operatorname{Bi}_2)] \operatorname{ch} q_2 (r - R_2);$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{s}{a_1}}; q_2 = \sqrt{\frac{s}{a_2}}; \text{Bl}_2 = HR_2.$$

Решения (18) и (19) являются отношениями обобщенных полиномов и, следовательно, удовлетворяют теореме разложения. Корни s_n находим, приравняв нулю знаменатели в выражениях (18) и (19). Имеется $s_1=0$ и s_n — бесчисленное множество корней, определяемых из характеристического уравнения

$$\frac{k_a k_R \mu_n^2 + k_a^{\frac{1}{2}} (1 - \text{Bl}_2) \mu_n \text{ctg} k_a^{\frac{1}{2}} (k_R - 1) \mu_n}{(1 - \text{Bl}_2) - k_a^{\frac{1}{2}} k_R \mu_n \text{ctg} k_a^{\frac{1}{2}} (k_R - 1) \mu_n} = k_\lambda (1 - \mu_n \text{ctg} \mu_n) - 1,$$

где

$$\mu_n = i \sqrt{\frac{s}{a_1}} R_1. \quad (20)$$

Окончательное решение задачи будет

$$t_1(r, \tau) = t_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\varphi(\mu_n)} \left\{ \frac{b}{2\pi R_1 R_x} [(A_1 \sin B_1 \mu_n - A_2 \mu_n \cos B_1 \mu_n) \sin B_3 \mu_n - k_\lambda [(1 - \text{Bl}_2) \sin B_1 \mu_n - k_a^{\frac{1}{2}} k_R \mu_n \cos B_1 \mu_n] (\sin B_3 \mu_n - \mu_n \cos B_3 \times \right. \\ \left. \times \mu_n)] \sin \frac{R_x}{R_1} \mu_n + 2t_i \text{Bl}_2 R_2 k_a^{\frac{1}{2}} \sin \frac{r}{R_1} \times \mu_n \right\} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_2); \quad (21)$$

$$t_2(r, \tau) = t_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n \varphi(\mu_n)} \left\{ \frac{b k_\lambda}{2\pi R_1 R_x} \mu_n^2 [(1 - \text{Bl}_2) \times \right. \\ \left. \times \sin B_2 \mu_n - k_a^{\frac{1}{2}} k_R \mu_n \cos B_2 \mu_n] \sin \frac{R_x}{R_1} \mu_n - 2t_i \text{Bl}_2 R_2 [(\sin B_4 \mu_n - \right. \\ \left. - k_a^{\frac{1}{2}} \mu_n \cos B_4 \mu_n) \times \sin \mu_n - k_\lambda (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n) \sin B_4 \times \right. \\ \left. \times \mu_n] \right\} \exp(-k_a k_R \mu_n^2 \text{Fo}_2), \quad (22)$$

где

$$\varphi(\mu_n) = r [(A_3 \mu_n \sin B_1 \mu_n - A_4 \cos B_1 \mu_n) \times \\ \times \sin \mu_n + (A_5 \sin B_1 \mu_n - A_6 \mu_n \cos B_1 \mu_n) \cos \mu_n];$$

$$A_1 = 1 - \text{Bl}_2 + k_a k_R \mu_n^2;$$

$$A_2 = k_a^{\frac{1}{2}} (\text{Bl}_2 + k_R - 1);$$

$$A_3 = k_a [\text{Bl}_2 (k_R - 1) + 1 + k_R^2] - k_\lambda [1 - \text{Bl}_2 + k_a k_R (k_R - 1)];$$

$$A_4 = k_a^2 [k_\lambda [k_R \mu_a^2 + 1 + Bi_2 (k_R - 1)] - k_R [Bi_2 - k_a (k_R - 1) \mu_a^2]];$$

$$A_5 = k_\lambda k_a k_R (k_R - 1) \mu_a^2 + A_1;$$

$$A_6 = k_\lambda k_a \frac{1}{2} [1 + Bi_2 (k_R - 1)] + A_2;$$

$$B_1 = k_a^2 (k_R - 1); B_2 = k_a^2 \left(k_R - \frac{r}{R_1} \right);$$

$$B_3 = 1 - \frac{r}{R_1}; B_4 = k_a^2 \left(1 - \frac{r}{R_1} \right);$$

$$Fo_1 = \frac{a_1^2}{R_1^2}; Fo_2 = \frac{a_2^2}{R_2^2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. Изд-во стандартов, 1964.
2. Лыков А. В. Теория теплопроводности. «Высшая школа», 1967.
3. Диткин В. А., Прудников А. П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. Физматгиз, 1961.

Поступила в редакцию
12.02.1973 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-----------------------|---|
| Предисловие | 3 |
|-----------------------|---|

I. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

| | |
|---|----|
| Сергеев О. А., Чечельницкий А. З. Прецизионная установка для измерений теплопроводности твердых материалов в диапазоне значений 1,0—20 Вт/(м·К) в интервале температур от 300 до 1100 К | 5 |
| Филатов Л. И. Погрешности измерения теплопроводности на приборе «Лямбда» | 15 |
| Буачидзе Д. В., Маршания Ю. С., Татарашвили Д. А. Установка для точных измерений теплопроводности жидкостей в интервале температур 290—500 К | 18 |
| Ковшов Б. И., Олейник Б. И. Адиабатический массивный калориметр сжигания | 25 |
| Александров Ю. И., Варганов В. П., Лалидус М. Е., Олейник Б. И. Стандартизация и качество органических реактивов | 35 |
| Александров Ю. И., Демидов В. П., Новиков Г. А., Юшкевич В. Ф. Методы получения некоторых образцовых веществ для калориметрии сжигания | 41 |
| Александров Ю. И., Новиков Г. А. Установка для очистки образцовых веществ методами зонной плавки и зонной сублимации | 48 |
| Александров Ю. И., Демидов В. П., Новиков Г. А. Установка для очистки органических веществ методом сублимации | 53 |
| Усаяцева Т. Р. Введение поправки на теплоту вращения при использовании калориметра с вращающейся бомбой | 56 |
| Иванов Б. Г., Ковшов Б. И. Устройство автоматической регистрации показаний декад калориметрического моста | 63 |
| Ковшов Б. И. Автоматический бесконтактный переключатель | 69 |
| Замковец В. А. Транзисторные усилители мощности для питания нагревателей | 75 |

II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

| | |
|---|-----|
| Сергеев О. А., Чадович Т. З. Теплопроводность железа Армо | 78 |
| Аматуны А. Н., Шевченко Е. Б. Тепловое расширение меди при низких температурах | 87 |
| Мишустин В. И. Теплофизические свойства некоторых оптических стекол в интервале температур $-50 \div 400^\circ \text{C}$ | 94 |
| Арутюнов Б. А., Мишустин В. И. Температурная зависимость теплопроводности некоторых оптических стекол в интервале 220—670 К | 98 |
| Мень А. А. О решении нестационарного уравнения радиационно-кондуктивного теплообмена в среде с переменной температурой границ | 101 |
| Безрукова Е. Н., Мень А. А. О граничных условиях в задачах радиационно-кондуктивного теплообмена | 113 |
| Чистяков Ю. А. Экспериментальное исследование радиометрического эффекта | 120 |
| Александров Ю. И., Микина В. Д., Олейник Б. И., Хрусталева К. А. Теплота сгорания бензойной и янтарной кислот | 133 |
| Бобровская Е. Е. Температурное поле модели калориметра сжигания в виде двухсоставного шара с мгновенным источником тепла | 141 |

УДК 536.21.088—187.4

**ПРЕЦИЗИОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ДИАПАЗОНЕ ЗНАЧЕНИЙ 1,0—20 Вт/(м·К)
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОТ 300 ДО 1100 К**

О. А. Сергеев, А. З. Чечельницкий

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 5—14.

Приводится описание установки, реализующей стационарный метод плоского слоя. Анализируются погрешности измерений. Показано, что в указанном интервале температур погрешность измерений теплопроводности изменяется от 2,8% при 400 К до 4,6% при 1100 К. Илл. 2, библи. 12.

УДК 536.2.087.9.088.6

**ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НА ПРИБОРЕ «ЛАМБДА»**

Л. И. Филатов

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 15—17.

Приведен анализ случайных и систематических погрешностей измерения теплопроводности на приборе с прямым отсчетом значений. Прибор может быть использован в качестве образцового. Библи. 3.

УДК 536.22.089.6

**УСТАНОВКА ДЛЯ ТОЧНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 290—500 К**

Д. В. Буачидзе, Ю. С. Маршания, Д. А. Татарашвили

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 18—24.

Дано описание образцовой установки, созданной в Тбилисском филиале ВНИИМ. На основании расчетного и экспериментального анализа показано, что предельная погрешность измерений теплопроводности жидкостей на установке равна 1,2%. Приведены результаты измерения теплопроводности толуола Табл. 1, илл. 4, библи. 4.

УДК 662.015.001-1574

ТРИАЦИДЫ

ПРИМЕНЕНИЕ УСТАВКА ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ ТРИПЫ МАЛЕНЬКОГО
В ДИАПАЗОНЕ ЗНАЧЕНИЙ 1А-20 В (°С)
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДИЛИ

В статье описаны условия проведения исследований, результаты которых позволяют установить зависимость температуры трипы от температуры дили. Установлено, что при изменении температуры дили в диапазоне 1А-20 В температура трипы изменяется в определенном направлении.

Исследования проводились на установке, позволяющей изменять температуру дили в заданном диапазоне. Результаты измерений показали, что температура трипы зависит от температуры дили, причем зависимость имеет нелинейный характер.

В работе описаны условия проведения исследований, результаты которых позволяют установить зависимость температуры трипы от температуры дили. Установлено, что при изменении температуры дили в диапазоне 1А-20 В температура трипы изменяется в определенном направлении.

Исследования проводились на установке, позволяющей изменять температуру дили в заданном диапазоне. Результаты измерений показали, что температура трипы зависит от температуры дили, причем зависимость имеет нелинейный характер.

В работе описаны условия проведения исследований, результаты которых позволяют установить зависимость температуры трипы от температуры дили. Установлено, что при изменении температуры дили в диапазоне 1А-20 В температура трипы изменяется в определенном направлении.

Исследования проводились на установке, позволяющей изменять температуру дили в заданном диапазоне. Результаты измерений показали, что температура трипы зависит от температуры дили, причем зависимость имеет нелинейный характер.

В работе описаны условия проведения исследований, результаты которых позволяют установить зависимость температуры трипы от температуры дили. Установлено, что при изменении температуры дили в диапазоне 1А-20 В температура трипы изменяется в определенном направлении.

Исследования проводились на установке, позволяющей изменять температуру дили в заданном диапазоне. Результаты измерений показали, что температура трипы зависит от температуры дили, причем зависимость имеет нелинейный характер.

В работе описаны условия проведения исследований, результаты которых позволяют установить зависимость температуры трипы от температуры дили. Установлено, что при изменении температуры дили в диапазоне 1А-20 В температура трипы изменяется в определенном направлении.

**АДИАБАТИЧЕСКИЙ МАССИВНЫЙ
КАЛОРИМЕТР СЖИГАНИЯ**

Б. И. Ковшов, Б. Н. Олейник

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 25—34.

Описан массивный адиабатический калориметр сжигания, предназначенный для аттестации образцовых веществ. Приведены результаты исследования температурного поля калориметрической системы, а также данные о тепловом эквиваленте калориметра. Табл. 1, илл. 4, библи. 28.

УДК 389.6:54—412.2

**СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КАЧЕСТВО
ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ**

*Ю. И. Александров, В. П. Варганов, М. Е. Лапидус,
Б. Н. Олейник*

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 35—40.

Рассмотрен действующий в настоящее время принцип квалификации органических реактивов. Определено понятие качества химической продукции.

Пересмотрены требования к допускаемым изменениям показателя преломления, плотности, температуры кипения и плавления реактивов различной квалификации. Табл. 4, библи. 11.

УДК 547—481:536.626

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВЫХ
ВЕЩЕСТВ ДЛЯ КАЛОРИМЕТРИИ СЖИГАНИЯ**

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

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 41—47.

Рассмотрены требования к чистоте образцовых веществ, используемых в калориметрии сжигания для обеспечения единства измерений. Приведены методы получения бензойной кислоты чистотой 99,995 мол.%, а также янтарной и пара-хлорбензойной кислот чистотой 99,95 и 99,9 мол.%, соответственно, для калориметрии сжигания органических соединений, содержащих углерод, кислород, водород и хлор. Табл. 1, илл. 2, библи. 26.

УДК 536.624.083:661.7.067

**УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБРАЗЦОВЫХ
ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ЗОННОЙ ПЛАВКИ
И ЗОННОЙ СУБЛИМАЦИИ**

Ю. И. Александров, Г. А. Новиков

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 48—52.

Дается описание установки для очистки органических веществ методами зонной плавки и зонной сублимации в диапазоне от 0 до 300°С при различных скоростях процесса. Приводятся результаты очистки ряда органических соединений. Установка может быть рекомендована для получения высокочистых веществ. Илл. 1, библ. 8.

УДК 536.624.083:661.7.067

**УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ**

Ю. И. Александров, В. П. Демидов, Г. А. Новиков

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 53—55.

Рассматривается один из методов очистки твердых органических веществ — сублимация. Описывается установка УГС-01, работающая как в вакууме, так и в потоке газа-носителя при температуре 50—250°С в зоне испарителя и при 4—90°С в зоне конденсации. Установка предлагается для получения высокочистых органических веществ. Библ. 8.

УДК 536.626.2.088.228

**ВВЕДЕНИЕ ПОПРАВКИ НА ТЕПЛОТУ ВРАЩЕНИЯ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАЛОРИМЕТРА
С ВРАЩАЮЩЕЙСЯ БОМБОЙ**

Т. Р. Усвяцева

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 56—62.

Рассматриваются способы учета теплоты вращения. Наиболее рациональным признан учет теплоты вращения как составной части поправки на теплообмен. Илл. 1, библ. 6.

УДК 536.62.083.4.087.4

УСТРОЙСТВО АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПОКАЗАНИЯ ДЕКАД КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МОСТА

Б. Г. Иванов, Б. И. Кошов

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 63—64.

Описывается устройство для передачи показаний декад калориметрического моста на ленту цифрорепечатающей машинки ЭУМ-23П. Приведена принципиальная электрическая схема, описан принцип действия. Илл. 2, библи. 2.

УДК 621.316.57.001.24:536.62.089.6

АВТОМАТИЧЕСКИЙ БЕСКОНТАКТНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ

Б. И. Кошов

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 69—74.

Разработано бесконтактное переключающее устройство на тиристорах для электрической градуировки калориметров. Приведена принципиальная электрическая схема, описан принцип действия. Илл. 4, библи. 7.

УДК 621.375.4.026:62—533.6

ТРАНЗИСТОРНЫЕ УСИЛИТЕЛИ МОЩНОСТИ ДЛЯ ПИТАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

В. А. Замковец

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 75—77.

Описываются транзисторные усилители мощности, предназначенные для систем терморегулирования. Усилители управляются током от 0 до 5 мА и рассчитаны на номинальную мощность до 150 Вт. Илл. 2.

УСТРОЙСТВО АТОМАТНОГО РЕЗИОНА
ПОКАЗНИКОВ РЕЖИМА КАНОНИЧЕСКОГО
МОСТА

В. Г. Иванов, В. М. Косов

«Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.»

Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.

УСТРОЙСТВО РЕЖИМА

АТОМАТНОГО РЕЖИМА
ПЕРИОДА

В. М. Косов

«Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.»

Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.

УСТРОЙСТВО РЕЖИМА

ТРАНСФОРМАТОРА СВОБОДНОГО
ДЛЯ ПИТАНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

В. А. Заварин

«Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.»

Изобретение относится к области электротехники. Предмет изобретения: устройство индикации режима моста, состоящее из датчика, усилителя и индикатора. Технический результат: повышение надежности и точности индикации режима моста.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖЕЛЕЗА АРМКО

О. А. Сергеев, Т. З. Чадович

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 78—86.

Проведен анализ литературных данных о теплопроводности железа Армко. Получено эмпирическое уравнение, описывающее температурную зависимость теплопроводности с погрешностью 3%. Приведены значения теплопроводности и коэффициента ее температурного изменения в интервале 280—1180 К. Табл. 3, илл. 3, библ. 86.

УДК 536.413.669.192

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕДИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Н. Аматыни, Е. Б. Шевченко

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 87—93.

Дано краткое описание интерференционного dilatометра ДИН-3, входящего в комплекс государственного первичного эталона единицы температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и служащего для исследований ТКЛР образцовых мер 1-го разряда в интервале температур 90—300 К. Проведен анализ наиболее надежных экспериментальных данных ТКЛР меди. Приводятся результаты исследований ТКЛР образцовых мер № 1 и 2 из поликристаллической меди чистотой 99,98%, выполненных на dilatометре ДИН-3 ВНИИМ. Полученные данные сравниваются с литературными. Табл. 3, илл. 2, библ. 15.

УДК 536.21.081.7:666.22

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР $-50 \div +400^\circ \text{C}$

В. И. Мишустин

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 94—97.

Приводятся результаты второго этапа работы по определению экспериментальных значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности и расчетные значения удельной теплоемкости стекол оптического каталога. Табл. 3, библ. 2.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАБОТЫ

О. С. Сидорова, Т. В. Яковлева

«Известия Академии наук СССР, Технические науки», 1978, № 1, с. 10-12

Приведены данные о технологическом обеспечении работы в условиях повышенной температуры. Рассмотрены вопросы выбора материалов, конструктивных особенностей аппаратуры, методов испытаний и т.д. Приведены результаты исследований по определению температурных характеристик материалов и аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры.

УДК 621.372.01:621.372.01

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАБОТЫ
ВНИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ

А. В. Мухоморов, Е. В. Елизарова

«Известия Академии наук СССР, Технические науки», 1978, № 1, с. 13-15

Приведены данные о технологическом обеспечении работы в условиях пониженной температуры. Рассмотрены вопросы выбора материалов, конструктивных особенностей аппаратуры, методов испытаний и т.д. Приведены результаты исследований по определению температурных характеристик материалов и аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры.

УДК 621.372.01:621.372.01

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАБОТЫ
ОПТИЧЕСКИХ СТРОКОВ В НИТРАТНОМ

УСЛОВИИ РАБОТЫ — 80 — + 80°С

В. М. Мухоморов

«Известия Академии наук СССР, Технические науки», 1978, № 1, с. 16-18

Приведены данные о технологическом обеспечении работы в условиях повышенной температуры. Рассмотрены вопросы выбора материалов, конструктивных особенностей аппаратуры, методов испытаний и т.д. Приведены результаты исследований по определению температурных характеристик материалов и аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры. Приведены данные о влиянии температуры на надежность работы аппаратуры.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ
ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ 220—670 К**

Б. А. Арутюнов, В. И. Мишустин

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 98—100.

Проведена обработка экспериментальных данных о теплопроводности силикатных оптических стекол, измеренной в интервале температур 220—670 К. Выведено эмпирическое соотношение, пользуясь которым, можно оценивать теплопроводность оптических стекол в интервале от 220 К до температуры отжига с погрешностью, не превышающей 10%. Илл. 1, библ. 5.

**О РЕШЕНИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ
РАДИАЦИОННО-КОНДУКТИВНОГО
ТЕПЛООБМЕНА В СРЕДЕ С ПЕРЕМЕННОЙ
ТЕМПЕРАТУРОЙ ГРАНИЦ**

А. А. Мень

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 101—102.

Проведено теоретическое исследование сложного теплообмена в полупрозрачных средах. Получено интегро-дифференциальное уравнение для нестационарного температурного поля плоского слоя, температура на границах которого является произвольной функцией времени. Рассмотрены два способа численного решения этого уравнения — конечно-разностный и коллокации. Как частный случай, исследовано нестационарное поле с постоянной температурой границ. Рассмотрено также монотонное изменение температуры границ с постоянной скоростью. Показано, что в последнем случае процесс разогрева (охлаждения) разделяется на две стадии, причем первая (иррегулярная) быстро переходит во вторую, являющуюся аналогом регулярного режима второго рода. Приведены результаты конкретных расчетов на ЭВМ. Табл. 1, библ. 6.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ТЕЛОВОТВОРНОСТИ НЕКОТОРЫХ
ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ 200-300 К

В. А. Аристов, В. В. Киселева

*Изучены в области видимого излучения температурная зависимость теловотворности некоторых оптических стекол в интервале 200-300 К.

Изучены температурная зависимость теловотворности некоторых оптических стекол в области видимого излучения в интервале температур 200-300 К. В работе описаны экспериментальные методы измерения теловотворности, приведены результаты измерений теловотворности некоторых оптических стекол в интервале температур 200-300 К. Показано, что теловотворность некоторых оптических стекол в интервале температур 200-300 К зависит от температуры стекла и температуры излучения. Табл. 1. Фиг. 1.

О ВЕЩНЫХ НЕСТАЦИОНАРНО-УСТОЙЧИВЫХ
РАДИОНОВО-КОНДУКТИВНОГО
ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В СЛУЧАЕ С ВЕЩНОЙ
ТЕМПЕРАТУРОЙ ТЕПЛОТ

А. А. Мана

*Изучены в области видимого излучения температурная зависимость теловотворности некоторых оптических стекол в интервале 200-300 К.

Изучены температурная зависимость теловотворности некоторых оптических стекол в области видимого излучения в интервале температур 200-300 К. В работе описаны экспериментальные методы измерения теловотворности, приведены результаты измерений теловотворности некоторых оптических стекол в интервале температур 200-300 К. Показано, что теловотворность некоторых оптических стекол в интервале температур 200-300 К зависит от температуры стекла и температуры излучения. Табл. 1. Фиг. 1.

О ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ В ЗАДАЧАХ РАДИАЦИОННО-КОНДУКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

Е. Н. Безрукова, А. А. Мень

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 113—119.

Многообразие задач радиационно-кондуктивного теплообмена классифицируется с помощью трех типов граничных условий, соответствующих непрозрачной, прозрачной и полупрозрачной границе раздела сред. Для всех типов граничных условий целесообразно рассматривать одно и то же уравнение радиационно-кондуктивного теплообмена, а граничные условия использовать для получения дополнительных соотношений, замыкающих систему уравнений. При таком подходе численная реализация расчетов температурных полей в полупрозрачных системах оказывается более экономичной. Илл. 2, библи. 10.

УДК 536.662.081.3:542

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Ю. А. Чистяков

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 129—132.

Приводится описание установки, методика эксперимента и результаты исследования радиометрического эффекта на однопластинчатом радиометре. Крылышки радиометра изготавливались в форме тонких круглых дисков диаметром 10 мм из стекла ИКС-1 толщиной 0,2 мм и 0,4 мм и нержавеющей стали 1Х18Н9Т толщиной 0,4 мм. Исследования проводились в воздухе в диапазоне от 0,067 Па ($5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) до атмосферного давления. В результате последовательного двустороннего облучения крылышек выделена термическая составляющая радиометрического эффекта, или собственно радиометрическая сила.

Экспериментальные результаты хорошо совпадают с формулой Кнудсена в области свободномолекулярного течения газа, в области течения со скольжением наиболее близки к зависимости Эпштейна, значительно отличаются от зависимости Тимирязева и даже качественно не согласуются с формулой Эйнштейна. Табл. 1, илл. 6, библи. 13.

О ТРАНСИЕНТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИИХ В ЗАДАЧАХ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ТЕЛЕВИЗИОНА

В. В. Баранов и А. А. Мам

«Известия высших учебных заведений. Технические науки», 1988, № 1, с. 10-12

Известно, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения. В работе рассмотрены вопросы возникновения помех в телевизионных каналах при воздействии на них радиационного излучения. Показано, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения. Показано, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения.

УДК 621.372.6.01

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Ю. А. Уваров

«Известия высших учебных заведений. Технические науки», 1987, № 1, с. 10-12

Известно, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения. В работе рассмотрены вопросы возникновения помех в телевизионных каналах при воздействии на них радиационного излучения. Показано, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения.

Известно, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения. В работе рассмотрены вопросы возникновения помех в телевизионных каналах при воздействии на них радиационного излучения. Показано, что в процессе радиационного контроля телевизионных каналов возникают помехи, вызванные воздействием на каналы радиационного излучения.

**ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ БЕНЗОЙНОЙ
И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ**

*Ю. И. Александров, В. Д. Микина, Б. Н. Олейник,
К. А. Хрусталева*

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 133—140.

Удельные теплоты сгорания образцовых веществ бензойной и янтарной кислот, приготовленных во ВНИИМ, измерены на Государственном первичном эталоне единицы количества теплоты — джоуля. Значение удельной теплоты сгорания бензойной кислоты марки К-1 при стандартных бомбовых условиях равно $26436,6 \pm 2,8$ кДж/кг, а янтарной кислоты $12643,6 \pm 1,8$ кДж/кг при стандартных термодинамических условиях. Доверительный интервал определен с учетом случайных и неисключенных систематических погрешностей. Табл. 5, библиограф. 15.

УДК 536.626.089.6

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ МОДЕЛИ КАЛОРИМЕТРА
СЖИГАНИЯ В ВИДЕ ДВУХСОСТАВНОГО ШАРА
С МГНОВЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛА**

Е. Е. Бобровская

«Исследования в области тепловых измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 155 (215), 1974, стр. 141—145.

Приводится теоретический расчет температурного поля эталонного массивного калориметра ВНИИМ в виде двухсоставного шара. Шар находится в состоянии теплообмена с окружающей средой по закону Ньютона и имеет мгновенный источник тепла, распределенный по произвольной внутренней поверхности. Расчет произведен операционным методом. Библиограф. 3.

ТЕПЛОТА СТОИМОСТИ ВЕНЧЕРИ И ЭНЕРГИИ КАПИТАЛА

В. В. Александров, А. В. Александров, А. В. Александров
А. В. Александров

«Исследования в области экономики энергетики». Труды
научно-исследовательского института СССР, вып. 10 (1977), стр.
124-132-133

Указанные теплоты стоимости образования энергии
бензиновой и ацетиленовой газовой смеси, производимых на
станциях, работающих на ископаемом топливе, являются
экономическими показателями, характеризующими
стоимость топлива, выраженной в денежном эквиваленте
для теплоты, получаемой в процессе сгорания. Эти
показатели являются функциями температуры, давления
и состава топлива. Для определения теплоты сгорания
используются уравнения, полученные в результате
тепловых расчетов, выполненных на основе данных
экспериментальных исследований.

УДК 62-50:62-50

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ МОДЕЛИ КАРОПИТЕЛ СЖИГАНИЯ В РАЙОНЕ ВЫХОДА ИЗ КОМОРЫ С МИГРЕЮЩИМ ПОТОКОМ ТЕПЛА

А. В. Александров

«Исследования в области экономики энергетики». Труды
научно-исследовательского института СССР, вып. 10 (1977), стр.
133-134-135

Исследованы температурные воздействия на
стенки камеры сгорания карбонитовых двигателей
при различных режимах работы. Для этого
использовались данные о температуре в камере
сгорания и в выхлопной трубе. Показано, что
температура в камере сгорания зависит от
режима работы двигателя. Для определения
температурных воздействий использовались
уравнения, полученные в результате
тепловых расчетов, выполненных на основе
данных экспериментальных исследований.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 155 (215)

Редактор *Л. Ф. Садовская*

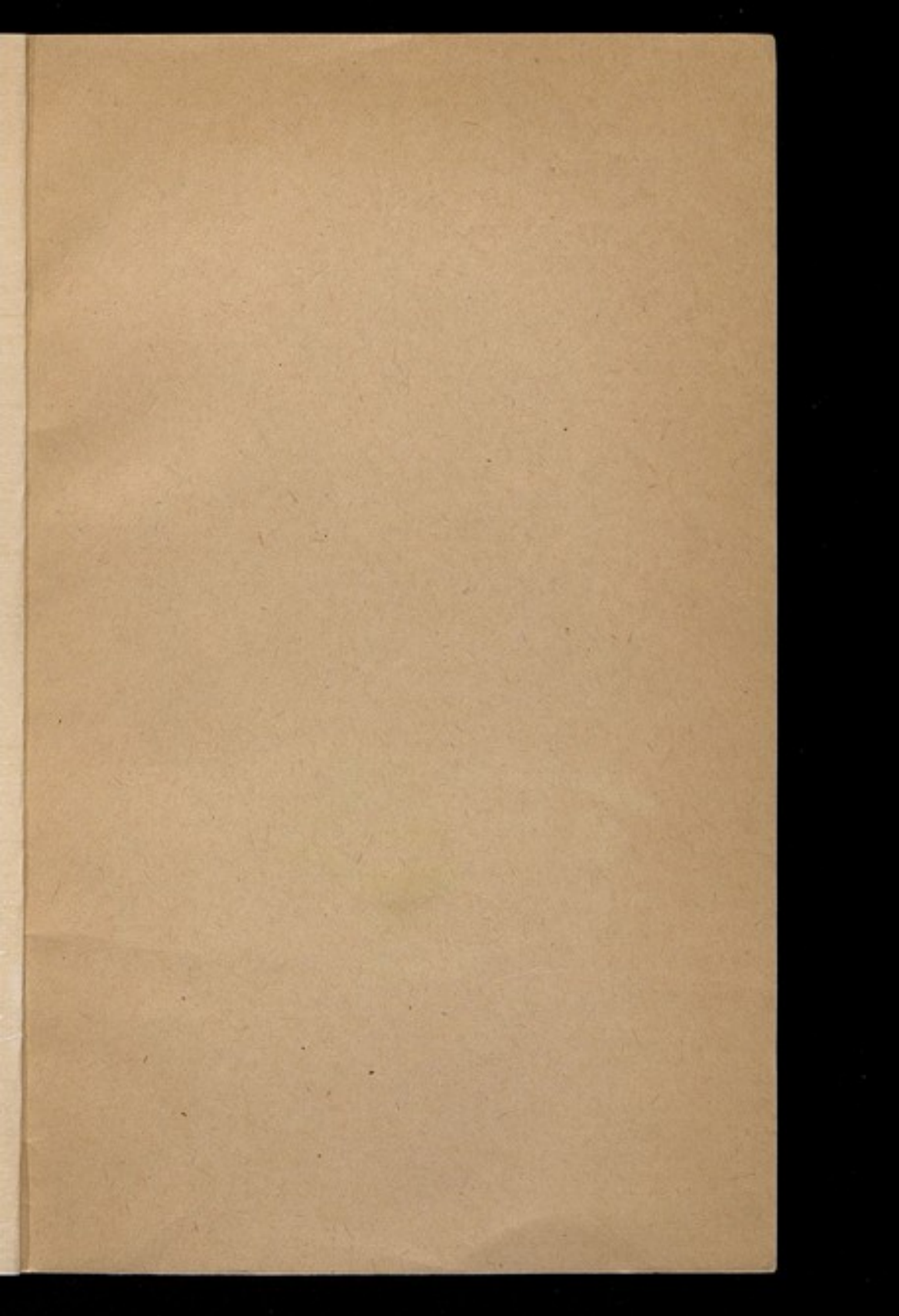
Техн. редактор *З. Г. Вагер*

Корректор *А. Г. Старостина*

Т-0132 Сдано в наб. 30.11.73 Подл. в печ. 30.04.74
10,25 л. л. 9,05 уч. изд. л. Тир. 2000. Ф-т изд. 60x90/16
Бумага тип. № 1 Цена 90 коп. Изд. № 3490/12

Издательство стандартов. Москва, Д-22, Новопресненский пер., 3

Великолукская городская типография управления издательства,
полиграфии и книжной торговли Псковского облисполкома,
г. Великие Луки, Половская, 13. Зак. 88



Цена 90 коп.