

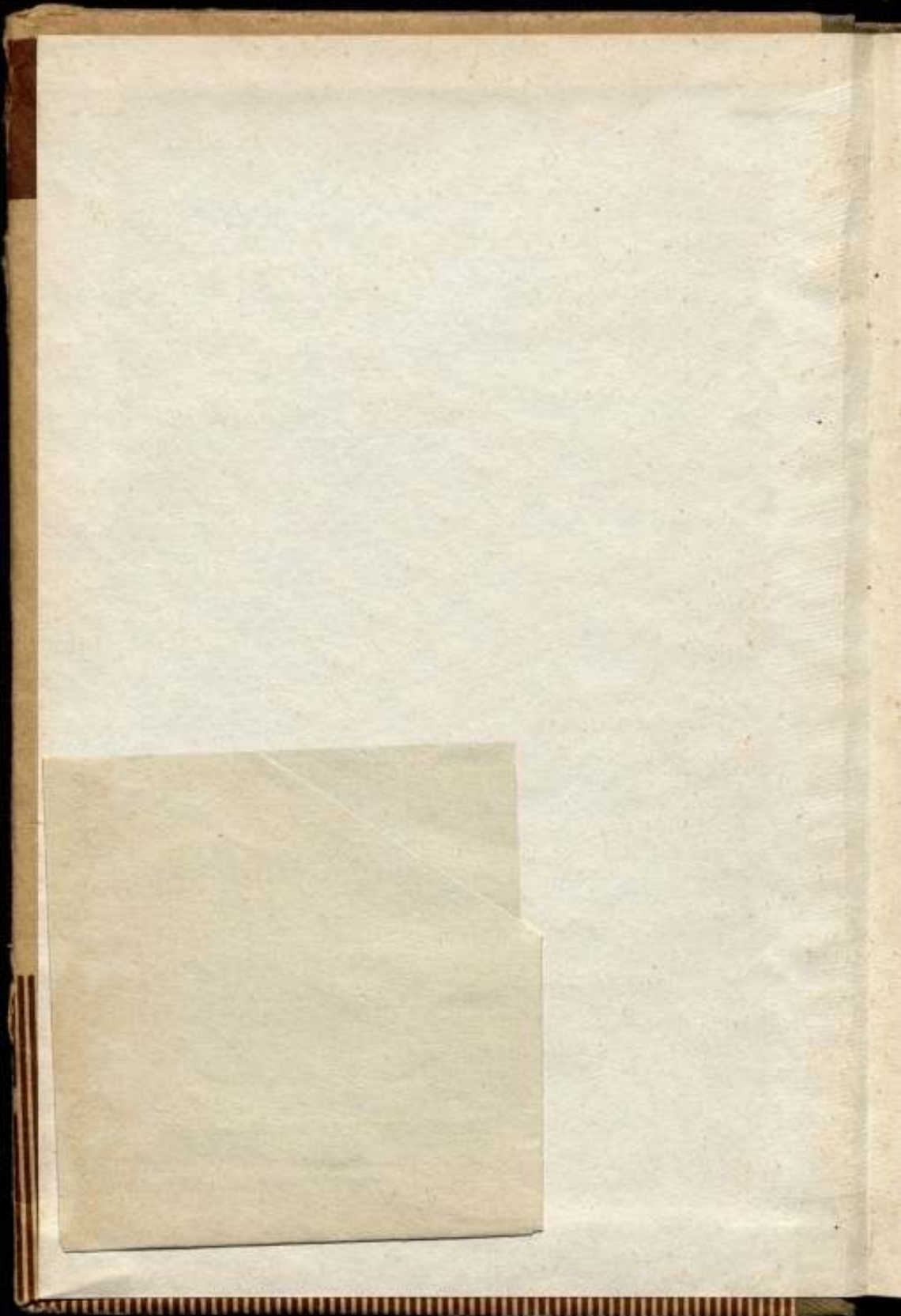
**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

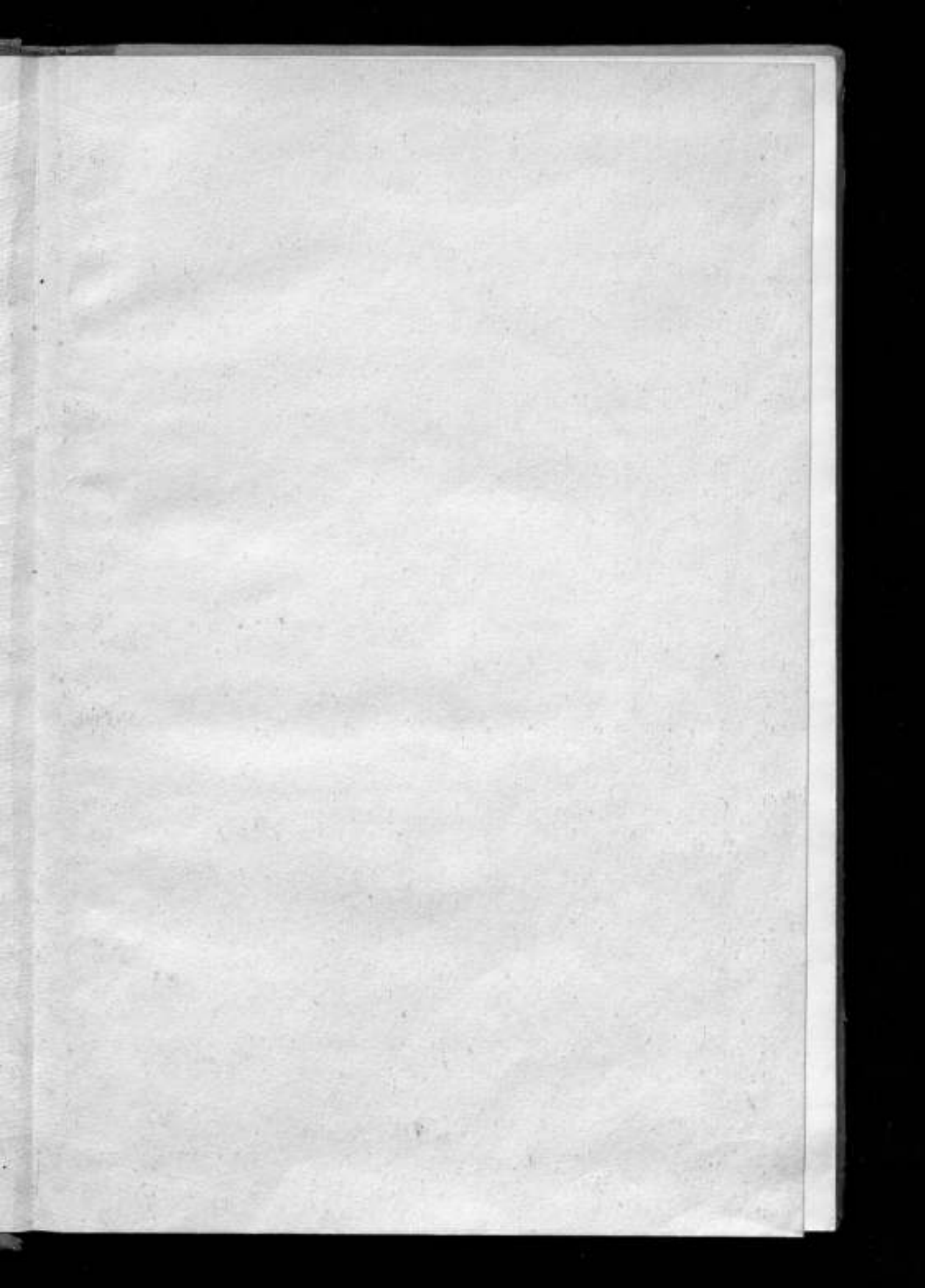
**ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ
ИЗМЕРЕНИЙ**

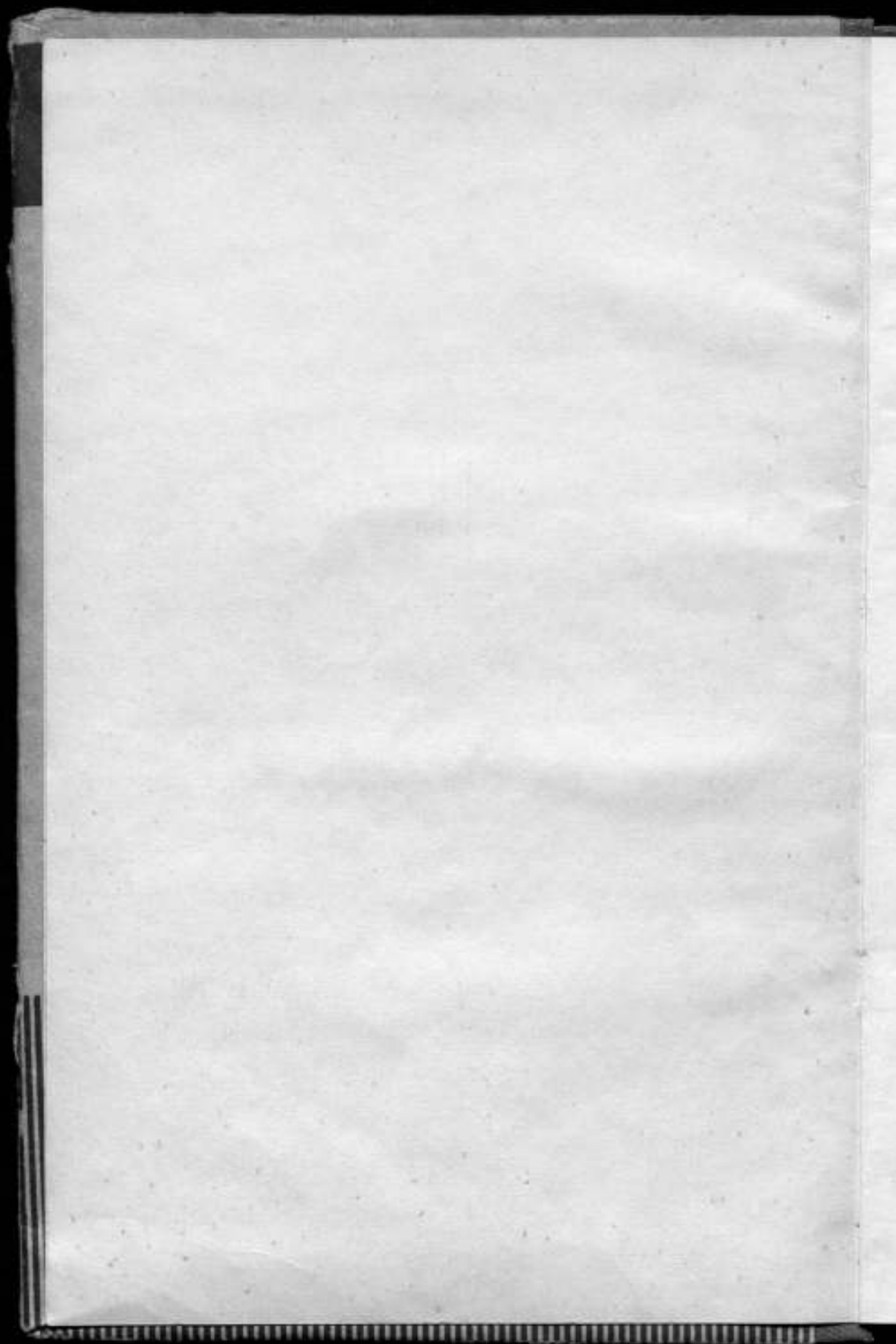
ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 129 (189)









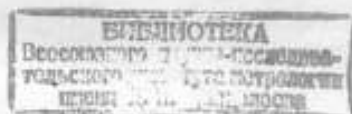
ВСЕСОЮЗНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

ВЫПУСК 129 (189)

Под редакцией
д. т. н. Б. Н. ОЛЕЙНИКА и к. т. н. О. А. СЕРГЕЕВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

1971

m/5209-9

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

В. О. Арутюнов (председатель), Н. Н. Александрова (секретарь), С. В. Горбачевич, А. Н. Гордов, П. Н. Горюнов, Е. Ф. Долинский, А. И. Карташев, Л. К. Каяк, И. И. Киренков, Д. К. Коллеров, П. П. Кремлевский, И. Н. Кротков, В. Л. Лассан, Б. Н. Олейник (зам. председателя), А. К. Пеккер, Т. В. Рождественская, А. М. Федоров, Е. Н. Чечурина, К. П. Широков, Е. Г. Шрамков,
М. Ф. Юдин

Ответственный редактор доктор технических наук профессор В. О. АРУТЮНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике представлены результаты работ в области тепловых измерений, выполненных во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева и в других метрологических институтах страны. Сборник состоит из четырех разделов: обзоры, методики измерений и установки, исследование погрешностей тепловых измерений и теплофизические исследования. Основное внимание уделено задачам термохимических измерений, а также измерению таких теплофизических величин, как теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и коэффициент излучения твердых тел. Кроме того, рассматриваются вопросы теории однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе, применения пленочных термоприемников для измерения параметров потока жидкости и др.

Сборник предназначен для специалистов, работающих в области теплотехники, термохимии и теплофизики, а также для инженеров соответствующих специальностей.

Редакторы

И. ОБЗОРЫ

УДК 536.662 : 547.461.4

Ю. И. АЛЕКСАНДРОВ, Б. Н. ОЛЕЙНИК,
Б. Р. ПСАВКО, Г. Р. УСВЯЦЕВА

ВНИИМ

О ПРИМЕНЕНИИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО ОБРАЗЦОВОГО ВЕЩЕСТВА В КАЛОРИМЕТРИИ СЖИГАНИЯ

Для обеспечения единства измерений при определении удельной теплоты сгорания органических веществ в качестве основного первичного образцового (эталонного) вещества применяется бензойная кислота. Однако наряду с первичным термохимическим эталоном целесообразно иметь и вторичные образцовые вещества, так как это позволяет контролировать градуировку калориметра, произведенную с использованием бензойной кислоты. Потребность в таком образцовом веществе подробно обсуждалась Веркадом и Коопсом [1]. Предложение о создании вторичного эталона для калориметра сжигания было внесено Постоянной термохимической комиссией в 1934 г. [2]. Ответом на предложение Комиссии было исследование Кеффлером [3] янтарной кислоты, впервые рекомендованной в 1924 г. в качестве вторичного образцового вещества Веркадом и Коопсом [1]. Получив значение теплоты сгорания янтарной кислоты, хорошо согласующееся с данным Веркада, Гартмана и Коопса [28], Кеффлер пришел к выводу о возможности применения ее для этой цели. К такому же выводу пришли в 1936 г. Рот и Беккер [4]. Исходя из того, что в отношении теплоты сгорания салициловой кислоты, предложенной ранее, не было достаточной согласованности, Постоянная термохимическая комиссия, основываясь на работах Кеффлера, Рота и Беккера [3, 4], предложила использовать янтарную кислоту в качестве вторичного образцового вещества в калориметрии сжигания [5]. В последующие годы определение теплоты сгорания янтарной кислоты было предметом ряда исследований.

В табл. 1 представлены результаты измерения удельной теплоты сгорания янтарной кислоты для термодинамического стандартного состояния, полученные различными авторами. Приведение к стандартному состоянию выполнено по рекомендациям Уошберна [32] с учетом работы Хаббарда, Скотта и Веддингтона [33]. Все результаты измерений делятся на три группы, охватывающие следующие периоды времени: 1888—1891 гг., [34, 35, 36], 1924—1938 гг. [3, 4, 6, 11, 28] и 1955—1964 гг. [7—10]. Так как в последние годы создана совершенная калориметрическая аппаратура и проведены новые методические разработки, при обобщении результатов измерений теплоты сгорания

Таблица 1

Автор и год издания работы	Значение удельной теплоты сгорания итарной кислоты — $\Delta U^{\circ}/M$			— $\Delta U^{\circ}/M$, кДж/кг
	Значение удельной теплоты сгорания итарной кислоты полученное авторами	обработанное Пилчером и Саттоном [7]	обработанное Кейтсом и Мейнсом [9]	
Луганин [34], 1888	3017,7	3012	—	—
Стомани, Клебер, Лангбейн [36] 1889	3026,3	3021 ± 5	—	—
Луганин [35] 1891	3006,2	3002	—	—
Веркале, Гартман, Коопс [28], 1924	3026,3	3020,9 ± 2,0	—	12 639,4 ± 8,4
Беккерс [11], 1931	3026,3	3021,17 ± 1,3	—	12 640,6 ± 5,4
Кефлер [3], 1934	3024,9	3019,77 ± 1,0	3019,77 ± 1,0	12 634,7 ± 4,2
Ротт, Беккер [4], 1937	3025,7	3020,47 ± 0,56	3020,47 ± 0,56	12 637,6 ± 2,3
Харфман [6], 1938	3023,1 ± 0,35	3020,47 ± 0,43	3020,2 ± 0,8	12 636,5 ± 3,3
Пилчер, Саттон [7], 1955	3020,57 ± 0,43	3020,57 ± 0,43	3020,57 ± 0,43	12 638,1 ± 1,8
Гуд, Скотт, Веддингтон [8], 1956	3018,6 ± 1,8	—	3018,6 ± 1,8	12 629,8 ± 7,5
Кейтс, Мейлс [9], 1958	3019,1 ± 0,6	—	3019,1 ± 0,6	12 631,9 ± 2,5
Виллойт, Шлао [10], 1964	3019,9 ± 1,3	—	3019,9 ± 1,3	12 635,3 ± 5,4
	3019,6 ± 1,0	—	—	12 634,0 ± 4,2

Таблица 2

Исследователь	Калориметры	Начальная температура, °C	Температура за-жигания, °C	Температура образования NO _x , °C	Поправка на стандартное состояние, %	Масса образ-ца, г	Температура пертурб., °C	Температура эквивалент ка-лориметра, °C	Число изме-рений тепло-ты сгорания янтарной кислоты	-ΔU°M, ккал/кг	Погрешность измерения, ΔU°M, ккал/кг
Пилчер, Саттон [7] Гуд, Скотт, Веддингтон [8] Кейт, Мейкл [9]	массный вращающийся вращающийся безжидкост-ный водяной адна-батический	23,5	3	2	16	1,0	1,8	7,0	9	12 638,1	1,8
		—	6	3	43	2,6	2,0	16,4	—	12 629,8	7,5
		23,5	4	—	16	1,0	3,2	3,9	—	12 631,9	2,5
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	12 635,3
Вилхейт, Шмао [10]	—	2	3	36	2,2	2,5	11,1	9	12 634,0	4,2	

янтарной кислоты следует ограничиться данными 1955—1964 гг. [7—10]. В табл. 2 приведены характеристики калориметрической аппаратуры и результаты экспериментов по определению теплоты сгорания янтарной кислоты.

При рассмотрении результатов измерения удельной теплоты сгорания, приведенных в табл. 1, обращает на себя внимание малая погрешность измерений по данным работы Пилчера и Саттона [7], а именно: $\pm 0,43$ ккал/г (1,8 кдж/кг). Однако, если сравнить эти достижения с результатами самых точных измерений теплоты сгорания бензойной кислоты, полученными в метрологических институтах [37, 38], где погрешность оценивается в $\pm 3,3$ и 1,8 кдж/кг соответственно, то можно заключить, что при вычислении погрешности в работе [7] не были учтены в полной мере основные систематические ошибки. В работе [7] не приводятся детали эксперимента, связанные с неоднородностью температурных полей и их нестабильностью во времени, что исключает анализ погрешностей, обусловленных этими причинами. Авторы работы [7] полагают, что форма кривой температура—время не имеет значения, если она достаточно воспроизводима, но не сообщают, какая систематическая погрешность может возникнуть, если при градуировке калориметра и в опыте эти кривые имеют различную форму.

Кроме этого, приведение теплоты сгорания к стандартному термодинамическому состоянию

в работе [7] было выполнено по приближенной формуле Уошберна. В результате проведенного нами расчета поправок Уошберна для данных работы [7] с использованием метода Хаббарда, Скотта и Веддингтона [33] было получено значение теплоты сгорания янтарной кислоты не 12 638,1 кДж/кг, найденное авторами статьи [7], а 12 642,8 кДж/кг.

Гуд, Скотт и Веддингтон [8] не сообщают подробности эксперимента с янтарной кислотой. Основной целью было изучение фторсодержащих соединений, а определение теплоты сгорания янтарной кислоты проводилось для оценки точности измерений на вращающемся калориметре. Авторы не сообщают данных о числе измерений, но известно, что опыты были выполнены с двумя образцами.

Наиболее точными следует признать измерения Вилхойта и Шнао [10].

Необходимо отметить, что кроме хорошей сходимости значений теплоты сгорания, найденных различными исследователями, стандартное вещество должно отвечать следующим требованиям, впервые сформулированным Бекерсом [11]: легко получаться в чистом виде, не быть гигроскопичным, не обладать высокой летучестью, легко прессоваться в брикеты, легко зажигаться и полностью сгорать в бомбе с образованием двуокиси углерода и воды.

Уже первые исследователи нашли, что янтарная кислота отвечает этим основным требованиям. Однако по вопросу о ее термической стойкости до настоящего времени нет единого мнения. Если сравнить, например, температуру плавления янтарной кислоты, то значения этой величины колеблются от 179 до 187,9° С [10, 12—17].

Наличие в молекуле дикарбоновой кислоты двух карбоксильных групп увеличивает тенденцию ее к разложению, в особенности это относится к первым членам гомологического ряда. Главными продуктами разложения являются кетоны, образующиеся из двух остатков кислоты. Необходимо учитывать и образование при меньших температурах ангидрида за счет выделения воды двумя молекулами кислоты. Коршак и Рогожин [18, 19], измеряя давление двуокиси углерода, выделяющейся при разложении янтарной кислоты, обнаружили ее значительное разложение при 290—310° С. Выдерживая кислоту при постоянной температуре в течение 3 ч, они установили отсутствие декарбонирования до 240° С.

Результаты исследования термической стойкости янтарной кислоты методом дифференциального термического анализа (ДТА) приведены в табл. 3.

Вендландт [22] указывает, что вследствие динамического характера метода максимум температурных пиков на 10—30° С выше температуры плавления. Вендландт и Пиризи считают возможным образование ангидрида при 255 и 270° С соответственно.

Ввиду того, что термический анализ относится к динамическим методам исследования, важно указывать все особенности эксперимента, чтобы иметь возможность критически их оценить. Отсутствие таких данных не позволяет провести сравнение результатов, представленных в табл. 3.

Таблица 3

Исследователи	Температурные максимумы, °С		
	плавления	образования ангидрида с последующим разложением	разложения
Пиризи, Матту [20]	188—210	270	290—310
Дюваль [21]	195	—	313
Вендландт [22]	195	255	—

Некоторые исследователи, определявшие температуру плавления янтарной кислоты, указывали на возможность образования ангидрида при нагревании ее до точки плавления [10, 14]. Так, Найт и Смит [14] отмечали понижение температуры плавления с 182,7 до 180,4° С. При повторных определениях чистоты янтарной кислоты Вилхойт и Шиао [10] установили увеличение количества примесей. Этим можно, по-видимому, объяснить такое большое расхождение в значениях температуры плавления кислоты, когда не только скорость нагревания образца, но и способ его загрузки (с предварительным плавлением или без него) существенно влияет на результаты измерения.

Для калориметрии сжигания вопрос образования ангидрида приобретает особенно большое значение. Присутствие лишь 1% янтарного ангидрида увеличивает теплоту сгорания 1 г кислоты на 28 дж, что почти в семь раз превышает доверительный интервал определения этой величины. Кеффлером [3] найдено, что нагревание кислоты при 172° С сопровождается образованием 1,4% ангидрида, при нагревании выше точки плавления — 10% ангидрида.

Вилхойт и Шиао [10], используя методы термогравиметрический и ДТА, пришли к выводу, что никаких следов распада янтарной кислоты не наблюдается, если ее нагревать до температуры не более 150° С.

Дюпре ла Тур [23] установил наличие у янтарной кислоты двух кристаллических модификаций — α и β , которые в дальнейшем были исследованы рядом авторов [24—27, 17]. Модификация β (моноклиническая) стабильна при комнатной температуре, в то время как α -модификация (триклиническая) стабильна при температуре выше 135° С. Наличие полиморфизма у янтарной кислоты вносит дополнительные трудности при определении теплоты сгорания вследствие возможного энергетического различия между α - и β -формами. Присутствие α - и β -модификаций

в сжигаемом образце определяется условиями его приготовления. Адрианс, Деккер и Коопс [29] установили, что теплота сгорания полиморфных модификаций у большинства одноосновных жирных кислот одинакова. Исключение составили кислоты с числом атомов углерода 12, 14 и 19, для которых различие в теплоте сгорания α - и β -модификаций превышает 0,02%. Вилхейт и Шнао [10] отмечали, что им не удалось установить влияния температуры или времени сушки образцов янтарной кислоты на теплоту их сгорания. Кеффлер [8] также указывал, что при медленном изменении температуры от комнатной до 130° С не наблюдается колебаний теплоты сгорания янтарной кислоты. Однако для оценки энергетической разницы между двумя модификациями янтарной кислоты интересно сравнить влияние термической обработки образцов на теплоту их растворения [30]. Низкие значения, полученные для сублимированного материала (табл. 4), Гунн [30] объясняет образованием янтарного ангидрида. Однако, как уже указывалось, до 150° С образование ангидрида не наблюдается. Такое различие в теплоте растворения сублимированного и несублимированного материалов, может быть, с нашей точки зрения, обусловлено если не полным, то хотя бы частичным изменением кристаллической структуры сублимированного образца, так как нагревание образца без перехода его в парообразное со-

Таблица 4

№ образца	Метод получения	Теплота растворения, дж/моль
1	Четырехкратная перекристаллизация исходного реактива из воды и сушка над ангидроном при комнатной температуре	28756
2	Двухкратная перекристаллизация исходного реактива из воды и сублимация при 130° С и 0,1 мм рт. ст.	28296
3	Перекристаллизация образца № 2 и сушка в течение 4 ч при 80° С и 55 мм рт. ст.	28765
4	Сублимирование образца № 1 при 130° С	28551
5	Сублимирование образца № 1 при 140° С	28380
6	Образец № 1, выдержанный в течение 3 ч при 130° С, но не сублимированный	28844

стояние не влияет на теплоту растворения (см. образцы № 1 и 2 и 6).

Так как при определении теплоты сгорания образцы янтарной кислоты готовятся подобно образцам № 1 [8], 6 [9] и 2 [10], то и состав образцов в тех и других исследованиях будет одинаковым. Следовательно, можно оценить тот вклад в результирующую теплоту сгорания, который вносит различие в энергиях кристаллических решеток двух модификаций янтарной кислоты. Разность в теплотах растворения образцов № 1 и 2 равна 3,8 дж/г,

что составляет 0,03% от теплоты сгорания янтарной кислоты и находится в пределах погрешности определения.

Данкансон [15], исследуя инфракрасные спектры и дипольные моменты янтарной кислоты, полученной в одном случае перекристаллизацией из воды, а в другом — сублимированием при 70—80° С, обнаружил различия в спектрах этих образцов. Это различие он объяснил образованием в сублимате по крайней мере одного ротационного изомера. Однако Бакли [31], повторив работу Данкансона и измерив инфракрасные спектры различных образцов не только в твердом виде, но и в растворе ацетонитрила, не нашел подтверждения образованию поворотного изомера в сублимированной янтарной кислоте. Девис и Томас [16] также исследовали зависимость инфракрасного спектра янтарной кислоты от температуры (25, 80, 150° С) и не обнаружили значительных изменений. Следует отметить, что авторы вследствие предварительного плавления образца всегда получали β -форму янтарной кислоты.

Таким образом, наличие поворотной изомерии у янтарной кислоты не нашло подтверждения. Однако возможность образования в процессе очистки α - и β -модификаций янтарной кислоты таит в себе источник ошибок при определении теплоты сгорания вследствие различия энергий кристаллических решеток этих модификаций. В связи с этим имеет смысл строго регламентировать способ получения янтарной кислоты, предназначенной для применения в качестве вторичного образцового вещества как в термохимии сжигания, так и в термохимии растворения.

Такое подробное рассмотрение поведения янтарной кислоты при нагревании вызвано тем, что ее термическая стойкость оказывает решающее влияние на выбор метода очистки и анализа. Образование ангидрида при температурах выше 150° С делает невозможным использование такого эффективного и совершенного метода очистки, как зонная плавка, и значительно усложняет использование сублимации. Но особенно большие трудности связаны с анализом готового продукта. Криоскопические методы анализа и измерения теплоемкости в области предплавления, являющиеся основными при аттестации бензойной кислоты, неприменимы для янтарной. Используемый при анализе янтарной кислоты метод титрования, во-первых, не обеспечивает высокой точности и, во-вторых, позволяет определить только нитрующиеся примеси. Сложностью анализа объясняется отсутствие у большинства исследователей данных о чистоте янтарной кислоты, что значительно снижает ценность полученных результатов. Трудностями получения и анализа объясняется тот факт, что янтарная кислота до сих пор не нашла широкого применения в практике термохимических исследований, хотя она отвечает требованиям, предъявляемым к образцовым веществам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Verkade P. E. and Coops I. Calorimetric Researches. VI. Determination of the Heat of Combustion of Salicylic Acid; a Proposal for the Acceptance of this Substance as a Secondary Standard Substance in Calorimetry. *Rec. Trav. Chim.* 43, 561 (1924).
2. Premier Rapport de la Commission Permanente de Thermochimie de la Union Internationale de Chimie. Paris, 1934.
3. Keffler L. J. Researches upon Prospective Standard Substances for Bomb Calorimetry. VI. A Study of Succinic Acid. *J. Phys. Chem.* 38, 717 (1934).
4. Roth W. A., Becker G. Bernsteinsäure als sekundäre Eichsubstanz für Verbrennungsbomben. *Z. phys. Chem. A.* 179, 450 (1937).
5. Revue analytique et critique de thermochimie organique. Appendices au premier rapport de la Commission Permanente de Thermochimie. Paris, 1936.
6. Huffman H. M. The Heats of Combustion of Hippuric and Succinic Acids and a Proposal for the use of Hippuric Acid as a Secondary Standard in Combustion Calorimetry. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1171 (1938).
7. Pilcher G. and Sutton L. E. A new High Precision Calorimeter for the Measurement of Heats of Combustion and of Succinic Acid. *Phil. Trans. A.* 248, 23 (1955).
8. Good W. D. S., Scott D. W., Waddington G. Combustion Calorimetry of Organic Fluorine Compounds. *J. Phys. Chem.* 60, 1080 (1956).
9. Keith W. A., Mackle H. A. Fluidless Direct Drive Moving-bomb Calorimeter. *Trans. Faraday Soc.* 54, 353 (1958).
10. Wilhoit R. C., Shiao D. Thermochemistry of Biologically Important Compounds. *J. Chem. Eng. Data*, 9, 595 (1964).
11. Beckers M. Methodes et appareils en usage au bureau des etalons physico-chimiques. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 40, 518 (1931).
12. Weitzel G. Versuche zur Sublimation der Bernsteinsäure und verwandter Säuren Ein Beitrag zur Isolierung von Dicarbonsäuren aus Harn. *Z. physiolog. Chem.*, 282, 208 (1947).
13. Phelps I. K. and Hubbard I. L. Art. XXI. — The use of Succinic Acid as a Standard in Alkalimetry and Acidimetry. *Amer. J. Sci. IV ser.*, 23, 211 (1907).
14. Mc. Neight S. A. and Smyth C. P. Non-Rotation of Molecules in a Number of Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1718 (1936).
15. Dunkanson L. A. A study of the Variations produced by Sublimation in the Infra-red Spectra of Some Substituted Succinic Acids. *J. Chem. Soc.*, 1753 (1952).
16. Davies M. and Thomas G. H. The Lattice Energies, Infra-red Spectra, and Possible Cyclization of Some Dicarboxylic Acids. *Trans Faraday Soc.* 56, part. 2, 185 (1960).
17. Broadley I. S., Cruickshank D. W., Morrison S. D., Robertson J. M., Shearer F. R. S. and H. M. M. Three-dimensional Refinement of the Structure of β -succinic Acid. *Proc. Roy. Soc. A.* 251, 441 (1959).
18. Коршак В. В., Рогожин С. В. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 45. О значении декарбоксилирования дикарбоновых кислот в процессе поликонденсации, изд. АН СССР, Отд. хим. наук, 1952, № 3.
19. Коршак В. В., Рогожин С. В. О термической устойчивости дикарбоновых кислот. *ДАН СССР*, 76, № 4, 539, 1951.
20. Pirisi R., Mattu F. Analisi termo-differenziale dell'acido succinico, succinato d'ammonio, succinammide e succinimide. *Annali di Chimica* 43, 574 (1953).
21. Duval C. Sur la stabilité thermique des étalons analytiques IX. *Anal. Chim. Acta.* 23, 541 (1960).
22. Wendlandt W. W., Hoiberg I. A. A Differential thermal Analysis Study of some Organic Acids. Part. I. *Anal. Chimica Acta.* 28, 506 (1963).
23. Dupre la Tour M. F. Structures Cristallines. — Le polymorphisme des diacids saturés de la serie grasse en fonction de la temperature *Compt. Rend.* 191, 1348 (1930).

24. Dupre la Tour M. F. Structures Cristallines. — Le polymorphisme des acides malonique, succinique et glutarique en fonction de la temperature Compt. Rend. 193, 180 (1931).

25. Morrison I. D. and Robertson J. M. The Crystal and Molecular Structure β -Succinic Acid. J. Chem. Soc. 980 (1949).

26. Winchell A. N. Optical Properties of Organic Compounds., 1943.

27. Landolt—Bornstein, Tablelen, v. II, part. 8. 1961.

28. Verkade P. E., Hartman H. and Coops J. Chemistry — The Molecular Heat of Combustion of Successive Terms of Homologous Series. Proc. Acad. Sci. Amsterd., 27, 859 (1924).

29. Adrianse N., Dekker H. and Coops J. Heats of Combustion of normal saturated Fatty Acids and their Methyl Esters. Rec. Trav. Chim, 84, 393 (1965).

30. Gunn S. R. Comparison Standards for Solution Colorimetry (Univ. of California, Livermore). U. S. At Energy Comm. UCRZ.—7325-T, 11 pp. (1963).

31. Buckley G. D. Supposed Rotational Isomerism in the Succinic Acid Series. J. Chem. Soc. 1325 (1953).

32. Washburn E. W. Standard States for Bomb Calorimetry. I. Res. Nat. Bur. Standards, 10, 525 (1933).

33. Hubbard W. N., Scott D. W., Waddington G. Reduction to Standard States (at 25°) of Bomb Calorimetric Data for Compounds of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur. J. Phys. Chem. 58, 152 (1954).

34. Louguinine M. W. Etude des chaleurs de combustion de guelgues acides se rattachant a'la serie des acides oxalique et lactique. C. R. Acad. Sci. Paris, 107, 527 (1888).

35. Louguinine M. W. Etude de la chaleur de combustion de guelgues acides et anhydrides organiques. Annales de Chimie et de Physique, 6 ser., 23, 179 (1891).

36. Stohmann F., Kleber Cl., Langbein H. Ueber den wärme wert der Säuren des Oxalsäure — Reihe den Fumar — und Malein — säure. J. für Praktische Chemie, 40, 202 (1889).

37. Churney K. L., Armstrong G. T. Studies in bomb calorimetry. A new determination of the energy of combustion of benzoic acids in terms of electrical units. J. Res. N.B.S. 72A, 453 (1968).

38. Gundry H. A., Herrop D., Head A. I., Lewis G. B. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part. 21. Enthalpies of combustion of benzoic acid, pentan-1-01, octan-1-01, and hexadecan-1-01. (Natl. Physical Laboratory, Teddington) J. Chem. Thermodynamics, 1, 321, (1969).

Поступила в редакцию

20.XII.1969 г.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Широкое применение стекол в строительстве, электронике и приборостроении требует знания их теплофизических свойств, в частности таких, как удельная теплоемкость, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности. Проанализируем состояние теоретических и экспериментальных исследований теплофизических свойств стекол.

Стеклами называют аморфные тела с неравновесной структурой, получаемые обычно переохлаждением расплавов независимо от их состава, строения и температурной области затвердевания. При понижении температуры расплава стеклообразующего вещества вязкость его увеличивается от 10^7 до 10^{14} — 10^{15} пуаз, вследствие чего скорость перегруппировки атомов уменьшается и в области температуры стеклования фиксируется структура жидкости.

Анализ данных о составе стекол привел к выводу, что способность к стеклообразованию зависит от структуры внешней электронной оболочки, т. е. является периодическим свойством элементов [1—6]. Исключительную роль в процессе стеклообразования играют элементы VI группы периодической системы (внешняя электронная оболочка p^4): без их участия не может быть получено ни одно стекло. Эти элементы участвуют в построении стеклообразующей сетки-каркаса и могут образовывать простые стекла, т. е. состоящие из одного типа атомов: O, S, Se, Te. Эти же элементы образуют бинарные стекла с элементами IV (C, Si, Ge, Sn, Pb) и V групп (N, P, As, Sb, Bi).

Наибольшее распространение получили кислородные стекла, простейшее из которых — плавный кварц SiO_2 , согласно современным взглядам, представляет собой неупорядоченную сетку из кремнекислородных тетраэдров SiO_4^{4-} , связанных через кислородные вершины [7—9, 10—12]. (Существует предположение, что тетраэдры связаны не только вершинами, но также ребрами и гранями [13, 14—16]).

Сложные стекла получают из расплава смеси целого ряда оксидов, причем стеклообразующий каркас могут образовывать только SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 и P_2O_5 . Добавка оксидов других элементов, так называемых модификаторов, вызывает разрушение некоторых связей непрерывной сетки и определяет конкретные физические свойства стекла. Так, добавка Na_2O и K_2O снижает температуру

плавления (варки) стекла, но делает его влагонестойким; окислы Mg, Al и Ca делают стекло химически более стойким, а Pb резко увеличивает показатель преломления и дисперсию. Кроме того, в зависимости от состава стекла один и тот же окисел может иметь разные структурные формы, а значит, и свойства. Биско и Уоррен [12] обнаружили, например, наличие в стекле двух структурных образований борного ангидрида с тригональной и тетраэдрической координациями иона бора ($[BO_3]$ и $[BO_4]$). Алюминий с кислородом в фосфатных стеклах образует октаэдры $[AlO_6]$, а в силикатных — тетраэдры $[AlO_4]$, что сказывается на различных свойствах этих стекол [17]. Часто положительные ионы входят в состав стекла одновременно с разными координациями, причем соотношение структурных форм зависит от состава стекла и его термического прошлого.

По своему составу стекла не всегда стехиометричны и представляют собой неопределенные химические соединения.

Склонность к стеклообразованию объясняется наличием в стеклообразующих веществах мощных ковалентных связей между атомами тугоплавких окислов элементов III—V групп периодической системы [18—20]. При не очень высоких температурах эти связи обуславливают пониженные амплитуды колебаний атомов по сравнению с амплитудами колебаний ионов в ионной решетке и являются причиной высокой вязкости. Вследствие этого в ближнем порядке структура стекла соответствует структуре кристаллов того же химического состава, но это сходство быстро нарушается из-за отсутствия дальнего порядка и симметрии.

Таким образом, свойства стекол зависят не только от состава, но и от скорости охлаждения расплава. Однако последняя часто не контролируется, что существенно снижает надежность экспериментального материала.

Состояние теории

По характеру температурной зависимости и абсолютным значениям теплофизических свойств стекла заметно отличаются от кристаллов. Различие это проявляется и в тех случаях, когда химический состав стекла и кристалла одинаков.

Связь между структурой стекол и их теплоемкостью исследовалась Тарасовым [21—23].

Теплоемкость кристаллического твердого тела в первом приближении определяется только колебаниями атомов в узлах решетки и описывается известной формулой Дебая

$$c_v = 9Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

где $x = \frac{h\omega}{kT}$; $\theta = \frac{h\omega_{\max}}{k}$; k — постоянная Больцмана; N — число атомов в единице объема; h — постоянная Планка; T — аб-

солютная температура; θ — температура Дебая; $\omega_{\text{ник}}$ — предельная частота.

При высоких температурах ($T \gg \theta$) теплоемкость приближается к классическому значению, определяемому законом Дюлонга и Пти; при очень низких температурах выполняется закон T^3 Дебая

$$c_v = \frac{12}{5} \pi^2 Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3.$$

При исследовании теплоемкости стекол обнаружено заметное отступление от этой зависимости. Как уже говорилось, стекла характеризуются наличием сильных ковалентных связей. Так, по Мюллеру, у стеклообразующего каркаса связь (Si—O) на 50% ковалентная и на 50% ионная; у боратных стекол степень ковалентности связи (B—O) составляет 58%, у фосфатных (P—O)—60%. Роль ковалентных связей проявляется в более низком значении теплоемкости стекол по сравнению с кристаллами (рис. 1), что обусловлено выключением ряда связей из общего числа колебаний, определяющих теплоемкость.

Отступление от закона T^3 Дебая особенно велико для стекол, основу которых составляют цепочные или слоистые макромолекулы. По гипотезе Тарасова [21, 23], это явление вызвано тем, что функция распределения частот собственных колебаний цепочных и слоистых структур существенно отличается от функции, принятой Дебаем.

Рассматривая твердое тело как одномерный и двухмерный континуумы соответственно для цепочных и слоистых структур и применяя к ним допущения Дебая, Тарасов получил выражения

$$C_1 = 3Nk \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\omega_{\text{ник}}}{T}} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2},$$

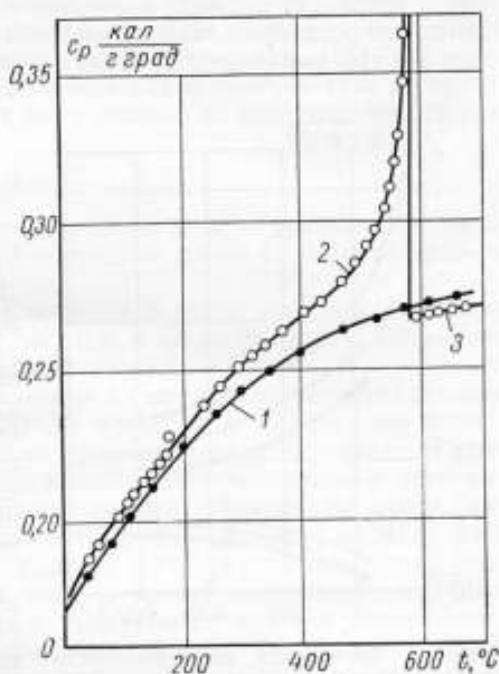


Рис. 1. Теплоемкость кварца и кварцевого стекла по данным Мозера [75]:

1 — кварцевое стекло; 2 — α -кварц; 3 — β -кварц.

$$C_2 = 6Nk \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_2}{T}} \frac{e^x x^3 dx}{(e^x - 1)^2},$$

где x сохраняет прежнее значение, а θ_1 и θ_2 определяются соответствующими предельными частотами. При высоких температурах все три выражения приводят к закону Дюлонга и Пти, а при низких температурах (при $T \rightarrow 0$)

$$C_1 = \pi^2 Nk \left(\frac{T}{\theta_1} \right),$$

$$C_2 = 43,274 Nk \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2.$$

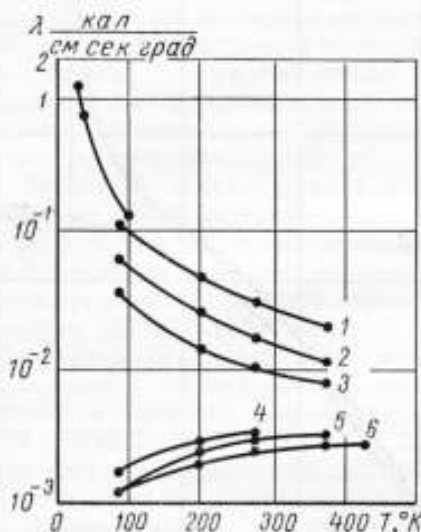


Рис. 2. Зависимость теплопроводности кристаллов и стекол от температуры [26]:

1 — кристалл кварца; 2 — кристалл NaCl; 3 — кристалл CaF_2 ; 4 — плавленый кварц; 5 — боросиликатный крок; 6 — пирекс.

В более общем виде при выводе зависимости теплоемкости от температуры для гетеродинамических структур учитывалось взаимодействие между слоями, между цепочными молекулами и вклад модифицирующих ионов, представляющих собой независимые вибраторы.

Экспериментальная проверка теории показала, что она применима для области низких температур (где практически отсутствует возбуждение оптических ветвей) и при взаимодействии атомов внутри стеклообразующего каркаса значительно более

сильном, чем между отдельными цепями и слоями [23—25].

Основное противоречие теории заключается в том, что при теоретическом анализе поведения фононов в стеклах, реальный трехмерный стеклообразующий каркас воспринимается как одномерный. Тарасов считает, что устранить это противоречие можно при условии ревизии понятия фонона в применении к стеклам. Он считает также, что положение о цепочном строении стекла [16, 21—25] является в некоторых случаях слишком упрощенным.

Таким образом, современное состояние теории теплоемкости стекол не позволяет рассчитывать температурную зависимость теплоемкости стекол различных структур и составов.

Теплопроводность стекол значительно ниже теплопроводности кристаллов и существенно отличается от нее характером температурной зависимости (рис. 2). Разработка теории теплопроводности

стекло еще далеко от завершения. Построение ее основывается на перенесении представлений о распространении тепла в кристаллах посредством коллективных колебаний решетки на стекла, имеющие в отличие от кристаллов беспорядочную структуру. Такая операция, строго говоря, не корректна, за исключением очень низких температур, но тем не менее позволяет определить вид температурной зависимости теплопроводности [27—33].

При рассмотрении твердого тела как фононного газа в квантовой механике применяют к нему выводы из кинетической теории газов и считают, что

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v v l,$$

где c_v — теплоемкость единицы объема; v — средняя скорость распространения фононов; l — средняя длина свободного пробега фононов.

Основная трудность заключается в учете зависимости входящих в формулу величин от частоты, а также факторов, влияющих на длину свободного пробега фононов.

Применение этого соотношения к стеклам в области не слишком низких температур ($T > 20^\circ \text{K}$) приводит к выводу, что теплопроводность пропорциональна теплоемкости, а l не зависит от температуры [27]. Это подтверждается многочисленными экспериментами. Действительно, при снижении температуры длина свободного пробега фононов имеет тенденцию к росту, но из-за рассеяния на беспорядочной структуре остается приблизительно равной размеру элементарной ячейки, иными словами, l постоянна для стекла данного состава и уменьшается при его усложнении. Отсюда следует, в частности, что из всех силикатных стекол плавленный кварц обладает максимальной теплопроводностью (рис. 2).

При очень низких температурах ($T < 20^\circ \text{K}$), когда длина волны фонона намного больше размера элементарной ячейки, структурные неоднородности становятся несущественными и стекло ведет себя как однородный континуум. В этом случае к нему применима теория теплопроводности для идеального кристалла.

При высоких температурах начинает превалировать рассеяние фононов на фононах, и теплопроводность стекол приближается к теплопроводности кристаллов.

Особый интерес представляет исследование теплопроводности стекол при температурах выше 400°C , когда становится заметным вклад излучения в перенос энергии, и измеряемый эффективный коэффициент теплопроводности уже не является константой изучаемого вещества, а зависит от геометрии образца и состояния его поверхностей. Влияние оптических характеристик стекол (показателя преломления и коэффициента поглощения) и отражения излучения от граничных поверхностей значительно усложняют задачу. Это хорошо иллюстрируется экспериментами Гензеля [34] по окрашиванию стекол (рис. 3).

Проблеме измерения теплопроводности стекол при $T > 650^\circ \text{K}$ посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [34—70], в которых приближенно решается задача

лишь для простейшего случая одномерного теплового потока в плоском слое, осуществляемого на практике в стеклоплавильных печах.

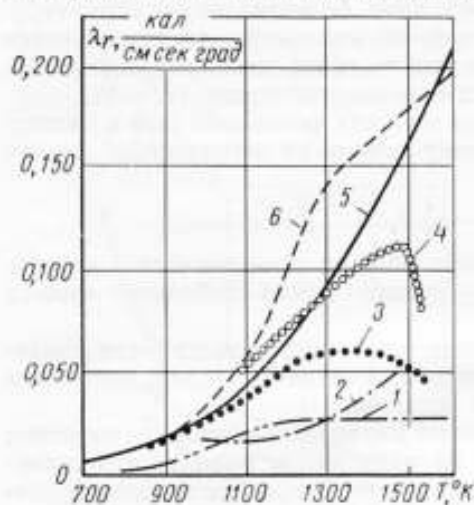


Рис. 3. Влияние окраски стекол на радиационную составляющую теплопроводности по данным Гензеля [34]:

1—зеленое; 2—янтарное; 3—свинцовое; 4—хромовое; 5—бурное; 6—оконное.

ными авторами получены результаты, которые не совпадают между собой, даже если учесть приводимую оценку погрешности измерений. В табл. 1 для примера приведены значения коэффициента теплопроводности стекла «пирекс», полученные различными авторами. Как видно, значения коэффициента теплопроводности отличаются друг от друга на 15—20%.

Таблица 1

Авторы	Теплопроводность стекла «пирекс» (ап/м·град) при температуре, °C					
	0	20	75	100	150	250
Стефане [145]	1,022	—	1,130	1,160	1,214	1,310
Бриджмен [146]	—	—	1,097	—	—	—
Зесман [147]	1,047	—	1,156	—	—	—
Реле [148]	—	—	0,963	—	—	—
Вильнер—Ильина [137]	—	1,0425	—	—	—	—
Берч—Кларк [103]	1,207	—	—	1,319	1,377	1,491
Буллард и др. [149]	—	1,218	—	—	—	—
Кинджерн [106]	—	—	—	1,09	—	—
Лак, Диниш др. [107]	—	1,193	—	—	—	—
Алексеевко [108]	—	1,126	—	—	—	—
Ратклифф [144]	1,093	—	—	1,273	—	—

Это следует объяснить прежде всего отсутствием метрологического анализа использованной авторами измерительной техники, что типично почти для всех работ. Во многих работах не приводится описание установок, на которых выполнены измерения, а лишь указывается метод измерений. Так, например, Де Врие [138] указывает только, что теплоемкость стекол измерялась методом Нерста; ван Велден [150] находил теплопроводность методом Шредера и т. д.

Другими возможными причинами расхождения экспериментальных данных являются неизвестная термическая предыстория изучаемых стекол, их структура и другие факторы, зависящие от условий производства конкретных образцов [162—166].

Многообразие стекол и отсутствие законченной теории вызвали настоятельную необходимость подбора эмпирических соотношений, связывающих теплоемкость и теплопроводность стекол с их составом и температурой.

Основой для этих формул послужили представления о теплопроводности и теплоемкости как об аддитивных свойствах, т. е.

$$c = \sum_i c_i P_i, \quad \lambda = \sum_i \lambda_i P_i$$

или

$$\frac{100}{\lambda} = \sum \frac{b_i}{\lambda_i}, \quad (1)$$

где c — удельная теплоемкость стекла; c_i — коэффициент, характеризующий вклад i -го окисла в теплоемкость; λ — теплопроводность стекла; λ_i и λ'_i — коэффициенты, характеризующие вклад i -го окисла в теплопроводность; P_i — доля массы i -го окисла; b_i — доля объема стекла, занимаемая i -м окислом.

При использовании этих формул задача экспериментатора сводилась к измерению теплоемкости и теплопроводности возможно большего количества стекол разнообразного состава и к решению системы уравнений типа (1). Результат давал значения коэффициентов c_i , λ_i и λ'_i , характеризующих вклад каждого окисла в теплоемкость и теплопроводность стекла. Установив с достаточной точностью эти коэффициенты и зная состав стекла, можно легко определить его свойства.

Коэффициенты для определения теплоемкости стекол были вычислены Винкельманом [151] по результатам измерения значений восемнадцати стекол в интервале температур 16—100° С, а также Вильнером и Ильиной [137] по известным теплоемкостям более чем 70 стекол. Как видно из табл. 2, последовательность окислов по величине их вкладов в полную теплоемкость стекла в основном одинакова для обеих серий измерений, хотя абсолютные значения различны. По оценке Китайгородского [152], использование коэффициентов Винкельмана обеспечивает точность определения теплоемкости 5—8%, а расчеты по данным

Вильнера и Ильиной — 4%. Однако и те, и другие коэффициенты пригодны лишь для вычисления средней удельной теплоемкости в интервале температур 16—100° С.

Таблица 2

Оксид	Коэффициенты c_i для вычисления теплоемкости стекла ($\text{дж/кг}\cdot\text{град}$) в интервале 16—120° С по аддитивной формуле (1) по данным	
	Винкельмана [151]	Вильнера и Ильиной [137]
SiO ₂	8,009	7,12
B ₂ O ₃	9,512	8,79
Al ₂ O ₃	8,683	8,16
As ₂ O ₃	5,342	5,23
Sb ₂ O ₃	—	5,02
MgO	10,199	10,26
CaO	7,967	6,28
BaO	2,817	2,78
ZnO	5,225	4,40
PbO	2,143	2,26
Li ₂ O	23,015	—
Na ₂ O	11,195	10,68
K ₂ O	7,787	6,49
P ₂ O ₅	7,961	—
Fe ₂ O ₃	6,699	—
Mn ₂ O ₃	6,954	—

Менее благополучно обстоит дело при попытках применить аддитивную формулу для определения теплопроводности. Как и в предыдущем случае, на основе серии экспериментальных данных были определены коэффициенты, характеризующие вклад каждого оксида в полную теплопроводность стекла. Наиболее полно эта работа была проделана Винкельманом [153] по результатам измерений Паалхорна [154], Фоком [155], Руссом [156], Вильнером и Ильиной [137], Ратклиффом [144] и ван Велденом [150]. Полученные ими коэффициенты представлены в табл. 3.

Большой разброс в значениях λ_i , полученных различными авторами, трудно объяснить, так как в большинстве случаев не оценивалась точность измерений (она значительно ниже, чем при измерении теплоемкости), не проводился химический анализ исследованных стекол и не контролировалась однородность стекломассы.

Таблица 3

Оксид	Коэффициенты для вычисления теплопроводности ($\text{вт/м}\cdot\text{град}$) по аддитивной формуле (1) по данным					
	Паалхорна [154]	Фока [155]	Вильнера и Ильиной [137]	Ратклиффа [144]	Винкельмана—Шотта [153]	Русса [156]
SiO ₂	0,921	1,323	0,872	1,285	1,231	1,380
B ₂ O ₃	0,628	0,837	1,512	0,666	0,632	1,130
Na ₂ O	0,670	0,293	1,279	—0,540	0,398	0,394
K ₂ O	0,042	0,251	0,582	0,243	0,314	0,314
CaO	1,340	0,398	1,163	1,327	0,699	0,473
BaO	0,419	0,528	0,314	0,193	0,322	0,352
MgO	0,352	1,553	1,337	2,479	0,837	0,963
PbO	0,335	0,519	0,535	0,318	0,260	0,356
ZnO	0,419	0,502	0,698	0,846	0,281	0,481
Al ₂ O ₃	0,837	1,084	1,070	1,557	1,675	0,670

Отличие своих коэффициентов от результатов Ратклиффа ван Велден [150] объясняет различием структуры стекла, обусловленным его составом. В большинстве образцов ван Велдена отношение числа атомов кислорода к числу атомов кремния ($R = O/Si$) много больше 3, а у стандартных стекол, которые исследовал Ратклифф, $R \approx 2,5$. Такое различие в составе стекла приводит к переходу от обычной пространственной Si—O решетки к цепочке из тетраэдров SiO_4 , связанных большим числом модифицирующих ионов [157]. Для подтверждения этой гипотезы ван Велден определил значения коэффициентов λ_i из серии стекол с $R < 3$ и получил хорошее совпадение с результатами Ратклиффа. Аналогичное заключение было сделано для стекол, содержащих большое количество алюминия, который также играет существенную роль в построении стеклообразующего каркаса. Ван Велден установил также влияние температуры на относительный вклад окислов SiO_2 и Al_2O_3 в теплопроводность стекол, причем степень этого влияния зависит от величины R .

Основываясь на этих выводах, следует заключить, что при определении теплопроводности стекол с помощью аддитивной формулы необходимо учитывать возможное влияние состава на структуру стекла и пользоваться коэффициентами λ_i , полученными при анализе стекол с такими же отношениями O/Si и $O/Si + Al$.

Значительно сложнее на основе экстраполяции и интерполяции экспериментальных данных получить зависимость теплотехнических свойств стекол от температуры. Большинство формул для теплоемкости и все формулы для теплопроводности удовлетворительно согласуются с экспериментом лишь в узкой температурной области для стекол определенного состава [72, 73, 158, 159]. Для расчета теплоемкости наилучшей оказалась формула Шарпа и Гинтера [160], которая позволяет определить c_m и c_p (в $дж/г \cdot град$) сложных стекол в интервале температур $0-1300^\circ C$

$$c_m = \frac{at + c_0}{0,00146t + 1} \cdot 4,187,$$

$$c_p = \frac{0,00146at^2 + 2at + c_0}{(0,00146t + 1)^2} \cdot 4,187,$$

т. е.

$$c_p = \frac{at + c_m}{0,00146t + 1} \cdot 4,187,$$

где c_p — истинная удельная теплоемкость при $t^\circ C$; c_m — средняя удельная теплоемкость между 0 и $t^\circ C$; a, c_0 — константы вещества, получаемые измерением теплоемкости при двух значениях температуры.

Это уравнение позволило связать теплоемкость стекла с его составом. Если P_i — доля i -го окисла (в процентах), входящего в состав стекла, a_i — его температурная константа, а c_{0i} — тепло-

емкость при 0° С, то средняя удельная теплоемкость определяется как

$$c_m = \sum_i P_i c_{mi} = \frac{4,187}{0,00146t + 1} \sum_i [P_i (a_i t + c_{0i})] =$$

$$= \frac{4,187}{0,00146t + 1} \left[t \sum_i P_i + \sum_i P_i c_{0i} \right].$$

На основе экспериментальных данных Уайта [72], Сосмана [76], Томаса и Паркса [130], Винкельмана [151], Пармелли и Баджера [139] были найдены значения констант a_i и c_{0i} для целого ряда окислов (табл. 4), которые позволяют вычислить теплоемкость стекол в интервале от 0° С до области расстекловывания с погрешностью 1,5—2%.

Таблица 4

Окисел	Коэффициенты Шарпа—Гинтера [100] для вычисления теплоемкости стекол	
	$a_i \cdot 10^6$	$c_{0i} \cdot 10^3$
SiO ₂	46,8	165,7
Al ₂ O ₃	45,3	176,5
CaO	41,0	170,9
MgO	51,4	214,2
Na ₂ O	82,9	222,9
SO ₃	83	189
K ₂ O*	44,5	175,6
B ₂ O ₃ *	59,8	193,5
Fe ₂ O ₃ **	38,0	144,9
Mn ₂ O ₄	29,4	149,8

* Значения коэффициентов a_i и c_{0i} приводятся по данным Швинге и Циглера [161].
 ** Коэффициенты пригодны до 600° С.

Из приведенного обзора видно, что хотя число работ по измерению теплофизических свойств стекол велико, разнообразие и низкая точность методик измерения, отсутствие проверки однородности образцов и учета влияния термической предыстории в значительной степени обесценивают результаты экспериментов, сводя количественные измерения к качественным оценкам. Для перехода к количественным результатам первостепенное значение имеют метрологические аспекты проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Winter-Klein A. Les formateurs des verres et le tableau periodique des elements. Verres et refract, 3, 147, 1955.
2. Winter-Klein A. La solidification vitreuse. Verres et refract, 17, N 2, 1963.
3. Winter A. Les formateurs des verres. Compt. rend, 240, 73, 1950.

4. Winter-Klein A. Les formateurs de réseaux vitreux et quelques propriétés optiques des verres. Travaux du IV congrès Intern. du verre, Paris, 1956, p. 415.
5. Winter A. Les limites de la formation du verre. *Compt. rend.*, 240, 1978, 1955.
6. Винтер-Клайн А. Структура и физические свойства стекла. Доклад на IV Всесоюзном совещании по стеклообразному состоянию. Изд-во «Наука», 1965.
7. Zachariassen W. H. The atomic arrangement in glass. *Amer. Chem. Soc.*, 54, 3841, 1932.
8. Zachariassen W. H. Die Struktur der Gläser. *Glastechn. Ber.*, 2, 120, 1933.
9. Zachariassen W. H. The vitreous state. *J. Chem. Phys.*, 3, 162, 1935.
10. Warren B., Krutter H., Morningstar O. Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 19, 202, 1936.
11. Bischof J., Robinson C., Warren B. X-ray study of boron oxide-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 22, 180, 1939.
12. Warren B. E., Bischof J. The structure of silica glass by X-ray diffraction studies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 49, 1938.
13. Соломин Н. В. Вязкость и структура расплавленного кварцевого стекла. *ЖФХ*, 14, 235, 1940.
14. Тарасов В. В. К теории теплоемкости высокополимеров. II, *ДАН СССР*, 46, 117, 1945.
15. Тарасов В. В. К теории теплоемкости высокополимеров. Влияние взаимодействия цепей и слоев. *ДАН СССР*, 58, 577, 1947.
16. Тарасов В. В. Новые вопросы физики стекла. *Госстройиздат*, 1959.
17. Lacy E. D. Aluminium in glasses and in melts. *Phys. Chem. glasses*, 4, 234, 1963.
18. Мюллер Р. Л. О теплоемкости ионноатомно-валентных твердых веществ. *ЖФХ*, 28, № 7, 1954.
19. Мюллер Р. Л. Химия стеклообразующих тугоплавких веществ по данным теплоемкости. *ЖФХ*, 28, № 10, 1954.
20. Мюллер Р. Л. Критическая область температур у окиси бора по данным теплоемкостей и стеклообразующие бораты. *ЖФХ*, 28, № 12, 1954.
21. Тарасов В. В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур. *ЖФХ*, 24, 111, 1950.
22. Тарасов В. В. Цепи метасиликатов и теория теплоемкости. *ДАН СССР* 84, 321, 1952.
23. Тарасов В. В. Квантовая теория теплоемкости и структура силикатных стекол, «Стекло и керамика», 2, 6, 1954.
24. Тарасов В. В. Теория теплоемкости и микрогетерогенность стекла. Сб. «Строение стекла», АН СССР, 1955.
25. Тарасов В. В., Савицкая А. С. Теплоемкость и структура силикатных стекол. *ДАН СССР*, 88, № 16, 1953.
26. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, Изд-во физ.-мат. литературы, 1963.
27. Kittel C. Interpretation of thermal conductivity of glasses. *Phys. Rev.*, 75, 6, 972, 1949.
28. Верман R. The thermal conductivity of glasses at low temperatures. *Phys. Rev.*, 76, II ser., N 2, 1949.
29. Klemens P. G. The thermal conductivity of glass. Non-crystalline solids (conference NY sept. 1958), NY — London, 1960, p. 508.
30. Верман R. Thermal conductivities of some dielectric solids at low temperatures. *Proc. Roy. Soc. (London)* A208, 90, 1951.
31. Klemens P. G. Thermal conductivity of vitreous systems. Physics of non-crystalline solids. Proc. of the Intern. Conf., 1964. Amsterdam, North-Holland. Publ. Co., 162, 1965.
32. Klemens P. G. Thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures. *Proc. Roy. Soc.*, A208, 108, 1951.

33. Leadbetter A. J. The thermal properties of glasses at low temperatures. *Phys. Chem. Glass.*, 9, N 1, 1968.
34. Genzel L. Messung der Ultrarotabsorption von Glas. zwischen 20° und 1360° C. *Glastechn. Ber.*, 24, N 3, 1951.
35. Czerny M., Genzel L. Über die Eindringtiefe räumlich diffuser Strahlung in Glas. *Glastechn. Ber.*, 25, 134, 1952.
36. Czerny M., Genzel L. Energiefluss und Temperaturverlauf im Glasbad von Schmelzwannen als Folge von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. *Glastechn. Ber.*, 25, N 12, 1952.
37. Genzel L. Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. *Z. Phys.*, 135, 171, 1953.
38. Genzel L. Zur Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit der Gläser. *Glastechn. Ber.*, 26, 69, 1953.
39. Czerny M., Genzel L., Heilmann G. Über den Strahlungsstrom im Inneren von Glaswannen. *Glastechn. Ber.*, 28, N 5, 1955.
40. Geffcken W. Zur Fortleitung der Wärme in Glas bei hohen Temperaturen. *Glastechn. Ber.* 29, 42, 1956.
41. Czerny M., Genzel L. Zur Berechnung des Strahlungsstromes im Glasbad von Schmelzwannen. *Glastechn. Ber.*, 30, 1, 1957.
42. McCooly G. V. Fundamentals of heat flow in molten glass and in walls for use against glass. *Am. Ceram. Soc.*, 8, 493, 1925.
43. Гинзбург Д. Б. Теплопроводность стекломассы. «Стекольная и керамическая промышленность», 7, 9, 1947.
44. Grove F. J., Jellyman P. E. The infrared transmission of glass in the range from room temperature to 1400°. *J. Soc. Glass Techn.*, 39, 186, 3T, 1955.
45. Kelliet B. S. Transmission of radiation through glass in tank furnaces. *J. Soc. Glass Techn.*, 36, 169, 115T, 1952.
46. Neuroth N. Der Einfluss der Temperatur auf die spektrale Absorption von Gläsern im Ultraroten. II. *Glastechn. Ber.*, 26, N 3, 1953.
47. Neuroth N. Zusammenstellung einiger Meßergebnisse der Wärmeleitfähigkeit von Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.*, 32, N 5, 1959.
48. McMahon H. O. Thermal radiation characteristics of some glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, N 3, 1951.
49. McMahon H. O. Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies. *J. Opt. Soc. Am.*, 40, N 6, 1950.
50. Kröger C., Ellgehausen H. Über das Wärmeleitvermögen des einschmelzenden Glasgemenges. *Glastechn. Ber.*, 32, N 9, 1959.
51. Gardon R. The emissivity of transparent materials. *J. Amer. Cer. Soc.*, 39, N 8, 1956.
52. Gardon R. Calculation of temperature distribution in glass plates undergoing heat treatment. *J. Am. Cer. Soc.*, 41, N 6, 1958.
53. Gardon R. A review of radiant heat transfer in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, N 7, 1961.
54. Eckhardt G. Wärmeleitung und Wärmestrahlung in Gläsern zwischen 100 und 1200° C. *Glastechn. Ber.*, 32, N 9, 1959.
55. Halle R. E., Turner W. The distribution of temperature in molten masses of colored and colorless glasses. *J. Soc. Glass Technol.*, 23, N 97, 1939.
56. Halle R., Turner W. Studies in distribution of temperature through molten glasses in a tank melting furnace. I—V. *J. Soc. Glass Technol.* 29, N 131, 1945; 29, N 133, 1945; 30, N 140, 1946; 30, N 140, 1946; 31, N 142, 1947.
57. Sugiura T., Murakami K., Tanaka H., Akimoto H. Radiation shielding materials: radiation shielding properties of glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Vogyo Kyokai Shi*, 72, N 5, 1964.
58. Гутон В. Г. Теплопроводность стекломассы. «Стекольная промышленность», 1940, № 11—12.
59. Родникова В. В. Теплопередача излучением в нагретом стекле. «Стекло и керамическая промышленность» № 3, 1949.
60. Родникова В. В. О теплопроводности стекломассы. «Стекло и керамика», 8, № 4, 1951.

61. Родникова В. В. Определение приведенных коэффициентов теплопроводности некоторых стекол. «Стекло и керамика», 1958, № 6.
62. Родникова В. В. Пути изучения лучистого теплообмена в нагретом стекле. Изв. Киевск. политехн. ин-та, Сб. трудов хим.-технол. фак-та, т. 30, ч. 2, 1960.
63. Родникова В. В. Расчет охлаждения отливки из стекла. «Оптико-механическая промышленность» 1967, № 8.
64. Walther A., Dörr J. Mathematische Grundlagen und Vorbereitung eines numerischen Lösungsverfahrens der Integrodifferentialgleichung für die Wärmeleitung bei Berücksichtigung der Wärmestrahlung. Mathematische Untersuchungen für HVG. Bericht. Darmstadt. Inst. Prakt. Math. 17,5, 1952.
65. Walther A., Dörr J., Eller E. Mathematische Berechnung der Temperaturverteilung in der Glasschmelze mit Berücksichtigung von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Glastechn. Ber., 26, N 5, 1953.
66. Walther A., Eller E. Numerische Auswertung der Integrodifferentialgleichung für die Wärmeleitung bei Berücksichtigung der Wärmestrahlung. Bericht. Darmstadt. Inst. Prakt. Math. 10,5, 1952; 27, 10, 1952; 12,11, 1953; 25, 11, 1954; 1, 3, 1955; 7, 12, 1955.
67. Pöltz H. Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten II. Der Strahlungsanteil der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Int. J. Heat Mass Transfer 8, N 4, 1965.
68. Адрианов В. Н. Радиационно-кондуктивный и радиационно-конвективный теплообмен. Сб. «Тепло- и массообмен», т. 2, Минск, 1965.
69. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), изд-во стандартов, 1969.
70. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в плоском слое. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), изд-во стандартов, 1969.
71. Westrum E. E. Travaux du IV Congrès Internat du verre. Paris 1956, 396, Paris, 1957.
72. White W. P. Silicate specific heats. Am. J. Sci. (4th ser.), 47, 1, 1919.
73. Roth W. A., Bertram W. Messung der spezifischen Wärmen von Metallurgisch wichtigen Stoffen in einem grösseren Temperaturintervall mit Hilfe von zwei neuen Calorimetertypen. Zeitschrift für Electrochemie, 35, N 6, 1929.
74. Abe T. Consideration on the oxygen ion in oxide glasses. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 22, 647, 1940; 24, 455, 1942.
75. Moser H. Messung der wahren spezifischen Wärme von Silber, Ni, β -Messing, Quarzkristall und Quarzglas zwischen +50 und 700° C nach einer verfeinerten Methode. Physikalische Zeitschrift, 37, N 21, 1936.
76. Sosman R. V. Properties of silica. Am. chemistry Monograph Series, NY, 1927.
77. Сергеев О. А., Чадович Т. Э. Теплофизические свойства плавленого кварца. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), изд-во стандартов, 1969.
78. Pionchon M. Sur la variation de la chaleur spécifique du quartz avec la température. Compt. rend., 106, 1344, 1888.
79. Dieterici C. Über die Flüssigkeitswärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent. Ann. Physik., 16, N 4, 1905.
80. Nernst W. Der energieinhalt fester Stoffe. Ann. Physik., 36, N 4, 1911.
81. Koréi F. Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Kupferkalorimeter. Ann. Physik., 36, 49, 1911.
82. Лашенко П. Н. О полиморфизме цинка. «Журнал Русского физико-хим. об-ва», отд. химии, 45, 552, 1813.
83. Брауне Н. Experimentelle Bestimmung der Dampfdruckkurven von flüssigen Cd und Zn und Berechnung der chemischen konstanten von Cd, Zn und einatomigen Br. Zeitschrift für anorganisch und allgemein chemie, 111, 109, 1920.
84. Sohn W. The problem of heat economy in the ceramic industry II., J. Am. Ceram. Soc. 7, 475, 1924.
85. Southard J. C., A modified calorimeter for high temperatures. The heat content of silica, wollastonite and thorium dioxide above 25° J. Am. Chem. Soc. 63, N 11, 1941.

86. Smyth H. H., Skogen H. S., Horsell W. R., Thermal capacity of vitreous silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, N 10, 1953.
87. Lord P., Morrow T., Calculation of heat capacity of α -quartz and vitreous silica from spectroscopic data. *J. Chem Phys.*, 26, N 2, 1957.
88. Westrum E. E., Grenier G. Heat capacities and thermodynamic properties of crystalline and vitreous anhydr. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ from 6 to 250° K. *J. Am. Cer. Soc.*, 79, 232, 1957.
89. Тарасов В. В., Турдакии В. А., Юницкий Г. А., Жданов В. М. Изучение микрохимической неоднородности натриевосиликатных и натриевоборосиликатных стекол на основе низкотемпературной теплоемкости. «ЖФХ», 41, № 2, 1967.
90. Wietzel R., Die Stabilitätsverhältnisse der Glas- und Kristallphase des Siliziumdioxides. *Z. Anorg. Chem.*, 116, 71, 1921.
91. Schläpfer P., Debrunner P. *Helv. chim. acta.*, 7, 31, 1924.
92. Anderson O. L. The Debye temperature of vitreous silica. *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 41, 1959.
93. McShimin H. J. Measurement of elastic constants of low temperatures by means of ultrasonic waves data for silicon and Ge-single crystals, and for fused silica. *J. Appl. Phys.*, 24, 988, 1953.
94. Fine M. E., Van Duyn H., Kenney N. T. Low-temperature internal friction and elasticity effects in vitreous silica. *J. Appl. Phys.*, 25, 402, 1954.
95. Flubacher P., Leadbetter A. J., Morrison J. A., Stoicheff B. P. The low-temperature heat capacity and the Raman and Brillouin spectra of vitreous silica. *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 53, 1959.
96. Anderson O. L., Bömmel H. E., Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 125, 1955.
97. Leadbetter A. J., Morrison J. A. The low-temperature heat capacities of different forms of SiO_2 . *Phys. Chem. Glasses* 4, N 5, 1963.
98. Clark A. E., Strakna R. E., The low-temperature excess specific heat of SiO_2 glass. *Phys. Chem. Glasses*, 3, N 4, 1962.
99. Smith P. L., Wolcott N. N. Heat capacity of Cd and Hg. *Phil. Mag.* 1, N 8, 1956.
100. White G. K., Birch J. A. Thermal properties of silica at low temperature. *Phys. Chem. Glasses*, 6, N 3, 1965.
101. Dank M., Barber S. W., Low-temperature specific heats of vitreous and crystalline silica. *J. Chem. Phys.* 23, 597, 1955.
102. Пустовалов В. В. Изменение теплопроводности кварцевого стекла в процессе кристаллизации. «Стекло и керамика», 1960, № 5.
103. Birch F., Clark H. Thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. *Am. J. Sci.*, 238, N 8, 1940.
104. Кнапп W. J. Thermal conductivity of nonmetallic single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 26, N 2, 1943.
105. Smoke E. J., Koenig J. H. Thermal properties of ceramics. *N. Ceram. Res. Sta. Rutgers univ. Eng. Res. Bull.*, 40, 1, 1958.
106. Kingery W. D., Thermal conductivity XIV. Conductivity of multicomponent system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, N 12, 1959.
107. Lucks C. F., Deem H. W., Wood W. D. Thermal properties of six glasses and two graphites. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 39, 313, 1960.
108. Алексеевко М. П. Теплопроводность, температуропроводность и удельная теплоемкость оптических материалов. «Опτικο-механическая промышленность», 1962, № 10.
109. Lees C. H. On thermal conductivities of single and mixed solids and liquids and their variation with temperature. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 191, 399, 1898.
110. Eucken A. Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetall. *Ann. Phys.*, 34, N 4 1911.
111. Lees C. H. On the thermal conductivity of crystals and other bad conductors. *Phil. Trans. A.*, 183, 481, 1892.
112. Weber R. Conductibilité calorifique des roches et des corps mauvais conducteurs. *Arch. Sci. Phys. et Natur.*, 33, 590, 1895.

113. Barratt T. Thermal conductivity of badlyconducting solids., Proc. Phys. Soc., 27, 81, 1914.
114. Eucken A. Die Wärmeleitfähigkeit fester Körper bei tiefen Temperaturen, Z. für tech. Physik, 12, 689, 1925.
115. Kaye G. W. C., Higgins W. F. The thermal conductivity of vitreous silica, Proc. Roy Soc. 113A, 335, 1926.
116. Seeman H. E. The thermal and electrical conductivity of fused quartz as a function of temperature. Phys Rev, 31, N 1, 1928.
117. Benfield A. E. Terrestrial heat flow in Great Britain. Proc. Roy Soc., 171, 428, 1939.
118. Nikijama Sh. Trans. Soc. Mech. Eng. Japan, 17, 1117, 1949.
119. Delle Conne G. Coefficient of thermal conductivity of materials used in the construction of heatexchangers. Chim e Ind (Milano), 33, N 1, 1951.
120. Colosky B. P. Thermal conductivity measurements of silica. Am Ceram Soc Bull, 31, N 11, 1952.
121. Wittels M., Sherrill F. A. Radiation damage in SiO₂ structures. Phys Rev 93, 1117, 1954.
122. Gafner G. The application of a transient method of the measurement of the thermal conductivity of rocks and building materials. Brit J Appl. Phys, 8, N 10 1957.
123. Ratcliffe E. H. Thermal conductivity of fused and crystalline quartz. Brit J Appl Phys, 10, N 1, 1959.
124. Wray K. L., Connolly T. J. Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures. J. Appl. Phys, 30, N 11, 1959.
125. Arthur G. Ceramics thermal conductivity. Nuclear Eng., 5 N 39, 1961.
126. Камиллов И. К. Исследование теплопроводности тел в интервале 80—500° К. «Приборы и техника эксперимента», 3, 176, 1962.
127. Hetherington G., Jack K. H. Influence of «water» content on the properties of vitreous silica. Phys. Chem. Glasses, 3, 129, 1962.
128. Девяткова Е. Д., Петров А. В., Смирнов И. А., Мойжес Б. Я. Плавленый кварц как образцовый материал при измерении теплопроводности «ФТТ», т. 2, вып. 4, 1960.
129. Sugawara A. Precise determination of thermal conductivity of high purity fused quartz from 0° to 650° C. Physika 41, N 3, 1969.
130. Thomas S. V., Parks G. S. Some specific heat data on boron trioxide, J. Phys. Chem., 35, 2091, 1931.
131. Шмидт Н. Е. Теплоемкость и теплота плавления кристаллической окиси бора. «ЖНХ», т. 11, № 3, 1966.
132. Toulor H., Cowe S. Y. Am. chem. Soc. 56, 1648, 1934.
133. Kracek F. C., Morey G. W., Merwin H. E. The system water-boron oxide. Am. J. Sci., 35A, ser 5, 143, 1938.
134. Southard J. C. The thermal properties of crystalline and glassy boron trioxide. J. Am. Chem. Soc. 63, 3147, 1941.
135. Kerr E. C., Hersh H. N., Johnston H. L. Low temperature heat capacities of inorganic solids II. The heat capacity of crystalline boric oxide from 17 to 300° K. J. Am. Chem. Soc. 72, 4738, 1950.
136. Megumi T. A method for the continuous measurement of the high temperature heat content of glasses and fused salts. Glass Ind., 37 N 10, 1956.
137. Вильнер Д. Е., Ильина О. В. Теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость стекол. «Труды Лензоса», вып. 1, 1939.
138. DeVries T. Specific heat of Pyrex glass from 25° to 175° C. Indust. Eng. Chem., 22, N 6, 1930.
139. Parmelee C. W., Badger A. E., Determination of mean specific heats at high temperatures of some commercial glasses. Univ. Illinois Bull., 32, N 271, 1934.
140. Hildebrand J. H., Duschak A. D., Foster A. H., Beale C. W. Specific heats and heats of fusion of triphenylmethane. J. Am. Chem. Soc., 39, 2293, 1917.
141. Haggerty J. S., Cooper A. R., Hensley J. H. Heat capacity of three inorganic glasses and supercooled liquids. Phys. Chem. Glasses. 9, N 2, 1968.

142. Fisher R. A., Brodale G. E., Hornung E. W., Giauque W. F. Thermal conductivity and heat capacity of 7740 Pyrex below 4° K and in magnetic field to 90 ky. Rev Sci Instr. 39, N 1, 1968.

143. Challoner A. R., Gundry H. A., Powell R. W. A radial heat-flow apparatus for liquid thermal conductivity determination. Proc Roy Soc, 245A, 259, 1958.

144. Ratcliffe E. H. A survey of most probable values for the thermal conductivities of glasses between about -150 and 100° C, including new data on 22 glasses and a working formula for the calculation of conductivity from composition. Glass technology 4, N 4, 1963.

145. Stephens R. W. B. Temperature variation of thermal conductivity of Pyrex glass. Phil Mag, Ser 7, 14, N 94, 1932.

146. Bridgman P. W. The thermal conductivity and Compressibility of several rocks under high pressure. Am. J. Sci, 7, 81, 1924.

147. Seeman H. E. Thermal conductivity of pyrex glass as a function of temperature. Phys. Rev., 33, 1094, 1929.

148. Reulos R. Methode pour la mesure de la conductivité calorifique des verres. Rev. Opt., 10, 266, 1931.

149. Bullard E. C., Niblett B. R. Terrestrial heat flow in England. Mon. Not. Roy. Astr. Soc. Geophys. Suppl., 6, 222, 1951.

150. Van Velden P. F. Thermal conductivity of some lead and bismuth glasses. Glass Technology, 6, N 5, 1965.

151. Winkelmann A. On the specific heat of glasses of different composition. Ann. Phys. and Chem., 49, 401, 1893.

152. Справочник по производству стекла. Под ред. Китайгородского И. И. и Сильвестровича С. И., т. 1, М., Стройиздат, 1963.

153. Winkelmann A., Shott O. Ueber thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Ann Phys 51, 730, 1894.

154. Roalhorn O. Diss. Jena, 1894.

155. Focke T. M. Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung. Ann. Phys 67, 132, 1899.

156. Russ A. Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Sprechsaal für keram. glass., 61, N 46, 1928.

157. Kingery W. D. Introduction to Ceramic. NY, 1960.

158. Maier C. G., Kelley K. K. An equation for the representation of high-temperature heat content data. J. Am Ceram Soc, 54, 3242, 1932.

159. Thuret A. Calculation of the specific heats of vitreous silica and components of glasses as functions of the temperature. J. Soc. Glass Technol., 20, N 28, 1936.

160. Sharp D. E., Ginter L. B. Effect of composition and temperature on the specific heat of glass. J. Am. Ceram. Soc., 34, N 9, 1951.

161. Schwiete H. E., Ziegler G. Beitrag zur spezifischen wärme der Gläser. Glastechn. Ber., 28, N 4, 1955.

162. Berman R., Klemens P. G., Simon F. E. Effect of neutron irradiation on the thermal conduct. of a quartz crystal at low temperature. Nature, 1966, 864, 1950.

163. Laudy J. H. A., The dependence on heat treatment of the thermal conductivity of a crystallizing glass. Physics of non-crystalline solids. Proc. of the Internat. Conf. 1964, 189, Amsterdam, 1965.

164. Фондымакин Б. И., Сомин Ф. Г. Изменение теплопроводности стекла в системе $\text{SiO}_2\text{—Li}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ при его кристаллизации. «Теплофизика высоких температур», 21, № 3, 1964.

165. Cohen A. F. Low-Temperature thermal conductivity in neutron irradiated vitreous silica. J. Appl. Phys., 29, N 3, 1958.

166. Schwiete H. C., Wagner H. Spezifische Wärme von Flaschengläsern. Glastechn. Ber., 10, 26, 1932.

Поступила в редакцию
20. XII. 1969 г.

О ВЫБОРЕ ОБРАЗЦОВОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ—ПАР

В настоящее время существует весьма совершенная методика и аппаратура для низкотемпературных измерений теплоемкости жидкостей и газов [1]. Она позволяет снизить предельную случайную погрешность измерений до 5% при ширине калориметрической ступеньки $\Delta T \sim 0,01$ град и до 0,1% при $\Delta T \sim 0,5$ град [2, 3]. Однако малые отклонения экспериментальных точек и высокая воспроизводимость результатов еще не означают, что систематические погрешности являются малыми. Так, например, результаты работ [4 и 5] отличаются друг от друга на 20—100% при отклонении экспериментальных точек менее чем на 3% в обеих работах (рис. 1). Единственным объективным методом проверки достоверности результатов измерений теплоемкости является аттестация калориметра по образцовому веществу при сохранении всех условий опыта. Единственным образцовым веществом, применяемым при низкотемпературных измерениях теплоемкости, является бензойная кислота [6]. Аттестация низкотемпературных калориметров для твердых тел по бензойной кислоте позволяет свести предельную погрешность измерений до 0,2—0,8%. К сожалению, бензойная кислота, представляющая собой кристаллическое соединение, в большинстве случаев не может быть использована при аттестации низкотемпературных калориметров для жидкостей и газов. Дело в том, что заполнение этих калориметров исследуемым веществом производится, как правило, через систему

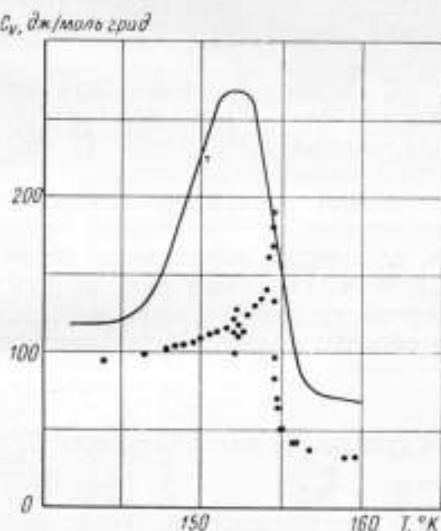


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных [5] (точки) с данными работы [6].

вентилей и капилляров, поэтому образцовое вещество должно быть жидким или газообразным. Отсутствие такого вещества приводит к тому, что калориметры для определения теплоемкости c_v жидкостей и газов практически не аттестуются.

Образцовое вещество для низкотемпературных измерений теплоемкости жидкостей и газов должно удовлетворять следующим требованиям:

1. Образец должен оставаться жидким (газообразным) во всем рабочем диапазоне температур (например, от азотных до комнатных), т. е. температура его тройной точки $T_{тр}$ должна быть достаточно низкой.

2. Поскольку калориметры для измерений теплоемкости жидкостей и газов обычно рассчитаны на давления в несколько десятков атмосфер, то предельные давления, развиваемые в калориметре с образцовым веществом, должны быть такого же порядка (чем ниже давление, тем более широкое применение найдет образцовое вещество). Это равносильно требованию максимальности критической температуры T_k и минимальности критического давления P_k .

3. Поскольку теплоемкость двухфазной системы больше теплоемкости пара, желательно, чтобы температура кипения $T_{кип}$ или критическая температура T_k лежала выше интересующего нас температурного диапазона.

4. Для увеличения точности аттестации в конечном счете желательно, чтобы полная теплоемкость стандартного образца (т. е. навески образцового вещества в калориметре) C_v была максимальной. Поскольку полная теплоемкость C_v связана с молярной теплоемкостью c_v , плотностью ρ , молекулярным весом M и объемом калориметра V соотношением

$$C_v = c_v \frac{\rho}{M} V, \quad (1)$$

то требование максимальности C_v означает максимальность величины $c_v \frac{\rho}{M}$.

5. Теплоемкость c_v двухфазной системы жидкость—пар зависит от плотности ρ , причем вблизи критической точки

$$c_v(\rho) \Big|_{\rho=\rho_k} > c_v(\rho) \Big|_{\rho+\rho_k}, \quad (2)$$

о чем свидетельствуют работы [7] и [8].

Недостаточное количество экспериментальных данных по теплоемкости c_v веществ с различной плотностью не позволяет заранее определить вещество с такими M и ρ , при которых величина $c_v \frac{\rho}{M}$ максимальна.

Для возможности сравнения различных веществ, учитывая выражения [2], можно принять $\rho = \rho_k$. При этом надо отметить, что в данном случае температурный диапазон применения образцового вещества будет максимальным от $T_{тр}$ до T_k .

Итак, образцовое вещество во всем диапазоне температур должно находиться в двухфазном состоянии, иметь небольшое критическое давление P_k , большую молярную теплоемкость c_v и максимальное соотношение ρ_n/M . Кроме того, должны выполняться обычные для образцовых веществ требования — высокая чистота (стабильный состав), технологичность изготовления, удобство в обращении (малая агрессивность и токсичность и т. д.) и стабильность свойств.

К сожалению, в настоящее время практически нет таких достаточно исследованных веществ, из которых можно было бы выбрать одно или несколько в качестве образцовых.

Наиболее исследованным, пожалуй, является аргон, теплоемкость которого при различных плотностях измерена в работе [81], где отклонение экспериментальных точек составляет 0,1—0,3%. Вполне вероятно, что после завершения работ, проводимых в этом направлении, аргон будет рекомендован в качестве образцового вещества для температур 85—150° К. Для других областей низкотемпературного диапазона потребуются иные вещества, например, криптон (115 — 210° К), ксенон (160 — 290° К). Более целесообразным представляется поиск образцового вещества для низкотемпературных (78—300° К) измерений теплоемкости среди углеводородов и галогидропроизводных углеводородов. В таблице приведены характеристики некоторых веществ данного класса в сравнении с Ar, Kr, Xe.

Вещество	Молекулярный вес	Температура, °С		Критическая плотность, ρ_k , г/см ³	Критическое давление, атм	Средняя молярная теплоемкость c_v , дж/моль·град	$\frac{\rho_k}{c_v M}$
		плавления $T_{пл}$	критическая T_k				
Аргон	39,944	-189,3	-122,4	0,531	48,0	85	1,12
Криптон	83,8	-156,7	-63,0	0,908	54,0	—	—
Ксенон	131,3	-111,9	-16,6	1,11	59,9	85	0,72
Метан	16,042	-182,48	-82,5	0,162	45,8	120*	1,21
Этан	30,068	-183,27	32,27	0,201	48,0	120*	0,79
Н-пропан	44,094	-187,69	96,84	0,225	42,1	120*	0,61
Этилен	28,052	-169,15	9,90	0,211	50,3	120 (80 ÷ 160)	0,92
Пропилен	42,078	-185,25	91,9	0,233	45,4	120*	0,67
Бутен-1	56,104	-185,35	146,4	0,233	39,7	120*	0,50
Фреон-13	104,47	-180,0	28,78	0,581	39,36	120*	0,67

* Условно (по аналогии с этиленом).

Значения температур $T_{пл}$ и T_k , плотностей ρ_n , давлений P_k и теплоемкостей c_v взяты из работ [3, 10, 12, 13].

Область двухфазного состояния этана, н-пропана, этилена, пропилена, бутена-1 и фреона-13 практически перекрывает весь диапазон температур от комнатных до азотных. Для этих веществ

можно ожидать высоких значений теплоемкости c_v . По приведенным в таблице оценкам величины $c_v \frac{R_k}{M}$ особенно перспективными могут оказаться этилен, пропилен и фреон-13 (последний имеет самое низкое критическое давление).

Как известно, образцовое вещество должно иметь строго определенный состав. Это требует создания специальной базы для изготовления образцовых веществ, их аттестации, расфасовки и транспортировки. Более перспективным представляется следующую

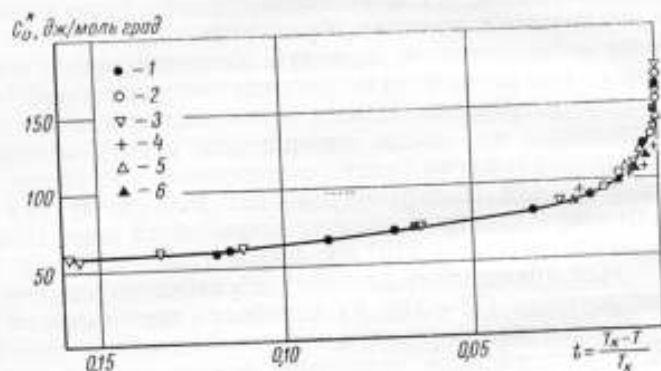


Рис. 2. Зависимость конфигурационной теплоемкости c_v^* от приведенной температуры:
 1 — аргон; 2 — кислород; 3 — азот; 4 — азот с примесями;
 5 — этилен; 6 — углекислый газ.

ший путь: вместо аттестации отдельных веществ в качестве образцовых установить стандартную зависимость конфигурационной теплоемкости c_v^* от температуры. На рис. 2 приведены значения конфигурационной теплоемкости

$$c_v^* = c_v - \frac{i}{2} R \quad (3)$$

в зависимости от приведенной температуры $t = \frac{T_k - T}{T_k}$ для аргона [10], кислорода [4], азота чистого [2] и с примесями [11], этилена [12] и углекислого газа [13] при критических плотностях, причем для последнего с целью сравнения формы кривых пришлось принять значения $\bar{c}_v^* = c_v^* - 40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

При всей ограниченности приведенных данных совершенно очевидно, что зависимость $c_v^*(t)$ для данных веществ является универсальной, за исключением CO_2 , хотя константа (40 Дж/моль·град) для наших целей не имеет принципиального значения.

Замена образцового вещества стандартной зависимостью типа $c_v^*(t)$ для всех или для специально отобранных веществ позволит

значительно снизить требования к чистоте и стабильности состава веществ, поскольку отклонения теплоемкости от универсальной кривой под влиянием примесей наблюдается в основном лишь вблизи критической точки вещества [10]. Таким образом, можно будет аттестовать, вероятно, любое технически чистое вещество из выбранного класса не по теплоемкости, а по температурному диапазону использования его в качестве образцового, т. е. по чистоте. То, что температурный диапазон при этом несколько сужается (на градусы или доли градуса от T_c), с технической точки зрения не имеет значения. Однако недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет в настоящее время отдать предпочтение какому-либо из способов выбора образцового вещества или стандартной кривой для низкотемпературных измерений теплоемкости c_p систем жидкость—пар. Все это потребует проведения глубоких исследований указанных методов, а также поиска новых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронель А. В., Стрелков П. Г. Методика измерения теплоемкости конденсированных газов выше их точки кипения. «Приборы и техника эксперимента», 1960, № 6.
2. Воронель А. В., Горбунова В. Г., Чашкин Ю. Р., Щекочихина В. В. Теплоемкость азота в окрестности критической точки. «ЖЭТФ», т. 50, вып. 4, 1966.
3. Воронель А. В. Теплоемкость c_p вблизи критической точки и величина $(\partial^2 p / \partial v^2)$. «ЖФХ», т. 25, № 4, 1961.
4. Воронель А. В., Чашкин Ю. Р., Попов В. А., Симкин В. Г. Измерение теплоемкости c_p кислорода вблизи критической точки. «ЖТФ», т. 45, вып. 3 (9), 1966.
5. Hoge H. I. Vapor pressure and fixed points of oxygen and heat capacity in the critical region «Journal of Research of the NBS», v. 44, N 3, 1950.
6. Олейник Б. Н. Точная калориметрия, Изд-во стандартов, 1964.
7. Амирханов Х. Н., Керимов А. М. Исследование теплоемкости при постоянном объеме воды и водяного пара прямым методом вдоль линии насыщения, включая критическую точку. «Теплоэнергетика», 1963, № 8.
8. Воронель А. В., Чашкин Ю. Р. Теплоемкость c_p аргона как функция плотности вблизи критической точки. «ЖЭТФ», т. 51, вып. 2 (8), 1966.
9. Fisher M. E. Specific heat of a gas near the critical point. Physical Review, v. 136, N 6A, December 1964.
10. Воронель А. В., Сигирев В. Г., Чашкин Ю. Р. Поведение теплоемкости c_p чистых веществ вблизи критической точки. «ЖЭТФ», т. 48, вып. 3, 1965.
11. Чашкин Ю. Р., Горбунова В. Г., Воронель А. В. Влияние примесей на особенность термодинамического потенциала в критической точке жидкость—пар. «ЖЭТФ», т. 49, вып. 2 (8), 1965.
12. Pail D. V., Broughton J. W. and Maas O. The capacity at constant volume of the system ethylene near the critical temperature and pressure. Canadian Journal of Research, v. 16, July 1938, N 7.
13. Michels A. and Strijland J. The specific heat at constant volume of compressed carbon dioxide. Physica, v. 18, N 8—9, 1958.

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

За последние годы в зарубежной технической литературе появилось много работ, посвященных теории и применению импульсного метода (Pulse method или Flash method) измерения температуропроводности, предложенного Паркером и др. [1]. Привлекает внимание тот факт, что многие исследователи в силу целого ряда преимуществ, о которых будет сказано ниже, отдают предпочтение импульсному методу [2, 9, 13, 14, 17, 19]. Как более гибкий, импульсный метод использован для измерения температуропроводности большого класса твердых веществ (изоляторов, полупроводников, металлов) в широком интервале температур (от комнатных до 2500°C). Последние теоретические работы [2, 3] позволили расширить возможности метода до комплексных измерений теплопроводности λ , теплоемкости c и температуропроводности a . Так, Намба и др. [4, 5] исследовали некоторые металлы и полупроводниковые материалы импульсным методом при помощи рубинового лазера. В интервале температур $0-600^{\circ}\text{C}$ ими проведены измерения температуропроводности с погрешностью 5%. Амброуз и др. [6] изучили теплофизические свойства гидрата Zr-U в области $25-500^{\circ}\text{C}$. Нейсу и др. [7], проведя комплексные измерения, определили теплофизические свойства урана. Для нахождения энергии импульса при измерениях теплоемкости в качестве образцового вещества они использовали железо «Армак».

Теплопроводность двуокиси плутония была предметом исследований Лагендроста и др. [8]. Применялись образцы двух различных плотностей: $11,06 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, или 96,50%, и $9,38 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, или 81,85%. Отмечено, что выше 1800°C погрешность измерения температуропроводности возрастает до 8%.

Тейлор и Мориил [9] провели тщательное исследование теплофизических свойств карбида титана TiC , карбида циркония ZrC и нитрида титана TiN . Погрешность измерений температуропроводности от комнатных температур до 600°C оценена ими в 4%.

Большое внимание уделено изучению свойств графита. Этому посвящены работы Бекера [10], Андерсона и Кокса [11], Энгл и Коама [12], которые исследовали его теплофизические свойства до и после радиоактивного облучения в температурном интервале $20-800^{\circ}\text{C}$.

Указанные выше работы свидетельствуют о том, что импульсный метод широко используется во многих зарубежных теплофизических лабораториях для проведения исследований.

Проанализируем состояние импульсного метода с точки зрения учета возможных источников систематических погрешностей и на основе этого оценим границы его применимости.

Постановка задачи и расчетные формулы

Схема, иллюстрирующая идею метода, показана на рис. 1. Источник лучистой энергии 1 генерирует мгновенный импульс большой мощности, часть которой Q равномерно поглощается тончайшим слоем g поверхности $x = 0$ образца 2. Поглощенный

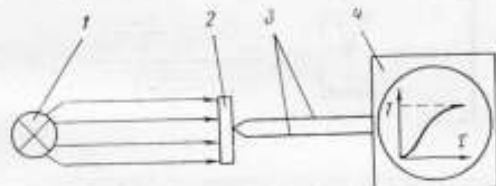


Рис. 1. Схематическое изображение импульсного метода:

1 — источник лучистой энергии; 2 — образец; 3 — датчик температуры; 4 — измерительный прибор.

импульс лучистой энергии проходит волной через образец толщиной l . Изменение во времени температуры поверхности образца с координатой $x = l$, контролируемое датчиком температуры 3 и измерительным прибором 4, характеризует коэффициент температуропроводности данного материала.

Постановка задачи и ее решение осуществляются при следующих предпосылках:

а) длительность импульса φ намного меньше времени τ_c прохождения его через образец (τ_c — характеристическое время), $\varphi \ll \tau_c$;

б) тепловое контактное сопротивление между источником тепла и образцом отсутствует;

в) теплофизические свойства материала λ , c и γ не зависят от температуры;

г) отсутствует теплообмен образца с окружающей средой;

д) толщина слоя g поверхности $x = 0$ образца, воспринявшая тепловой импульс, намного меньше толщины образца l , так что

$$\frac{g}{l} \ll 1.$$

Уравнение теплопроводности для одномерного теплового потока

$$a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (1)$$

совместно с начальными условиями

$$T(x, 0) = \frac{Q}{\gamma c l} \quad \text{при } 0 < x < g,$$

$$T(x, 0) = 0 \quad \text{при } g < x < l \quad (2)$$

и граничными условиями

$$-\lambda \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = Q(\tau), \quad (3)$$

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0 \quad (4)$$

имеет решение

$$T(x, \tau) = \frac{Q}{\gamma c l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{\pi n x \sin \left(\frac{\pi n g}{l} \right)}{l \left(\frac{\pi n g}{l} \right)} \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2}{l^2} a \tau \right) \right]. \quad (5)$$

Решение (5) описывает пространственно-временное температурное распределение в пластине. Из (5) легко получить временное изменение температуры поверхности $x = l$ образца. Учитывая, что g — малая величина, запишем

$$T(l, \tau) = \frac{Q}{\gamma c l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2}{l^2} a \tau \right) \right], \quad (6)$$

где

$$\frac{Q}{\gamma c l} = T_m \quad (7)$$

есть максимальный подъем температуры поверхности $x = l$ образца.

Уравнение (6) преобразуется в

$$V(l, \tau) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (8)$$

подстановкой безразмерных комплексов

$$V(l, \tau) = \frac{T(l, \tau)}{T_m} \quad (9)$$

и

$$\omega = \frac{\pi^2 a \tau}{l^2}. \quad (10)$$

Графическая интерпретация выражения (8) представлена на рис. 2.

Коэффициент температуропроводности определяется из (10)

$$a = \omega \frac{l^2}{\pi^2 \tau}. \quad (11)$$

Чтобы пользоваться этой формулой, необходимо подобрать такие значения параметра ω , для которых легко и точно можно определить соответствующее время τ на основании экспериментальных данных. Наиболее удобным в этом смысле обычно считается время $\tau = \tau_{1/2}$ достижения половины максимальной температуры на поверхности $x = l$ образца. При этом величине $V(l, \tau_{1/2}) = 0,5$ соответствует значение параметра $\omega = 1,38$, т. е. из (11)

$$a = 1,38 \frac{l^2}{\pi^2 \tau_{1/2}} = 0,139 \frac{l^2}{\tau_{1/2}} \quad (12)$$

Итак, для определения температуропроводности материала по формуле (12) необходимо на основании проведенного эксперимента построить зависимость изменения температуры поверхности $x = l$ образца во времени и найти из нее время $\tau_{1/2}$. Значения l и $\tau_{1/2}$ позволяют просто вычислить температуропроводность. Точность расчетной формулы (12) обеспечивается строгим соблюдением сформулированных выше предпосылок. Очевидно, что всякие отклонения от них приводят к погрешностям. Основными источниками погрешностей метода являются потери тепла из-за теплообмена между образцом и окружающей средой и влияние конечной длительности импульса.

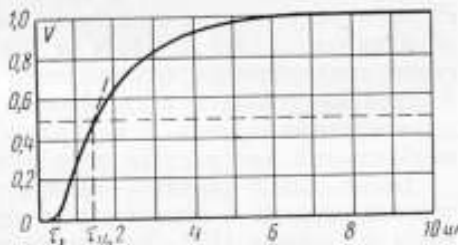


Рис. 2. Адиабатическое изменение температуры поверхности $x = l$ образца во времени (в безразмерных координатах).

Поправки на тепловые потери

Теплообмен облученного образца с окружающей средой приводит к потерям тепла за время распространения импульса в образце. Это влечет за собой уменьшение времени $\tau_{1/2}$ и, следовательно, завышенные значения температуропроводности. Борьба с тепловыми потерями ведется самыми разнообразными способами. С одной стороны, выбираются образцы с малым отношением толщины к диаметру; с другой, для устранения потерь тепла конвекцией, радиацией и теплопроводностью образцы помещают в вакуум, экранируют и окружают тепловой изоляцией.

Однако такие меры не позволяют полностью избавиться от тепловых потерь. В связи с этим был проведен ряд теоретических работ по выявлению допустимых отклонений от адиабатичности процесса. Так, Паркер и Дженкинс [14] рассмотрели случай, когда принимались во внимание потери тепла только от одной поверхности $x = 0$ образца.

Мендельсон [15] вывел поправки к формуле (12) для случая, когда теплотери с поверхности образца $x = l$ зависят от кри-

терия Bi , и рекомендует пользоваться ими при $Bi < 0,1$ и $l \approx 1$ мм в условиях вакуума до 3000°K .

Коуэн [16] теоретически оценил погрешность, вызываемую тепловыми потерями от обеих поверхностей образца. Его анализ показывает, что измерение температуропроводности импульсным методом возможно даже в случаях, когда тепловые потери настолько велики, что максимум температуры поверхности $x = l$ образца составляет 10—20% от значения, получаемого при отсутствии теплообмена с окружающей средой. Неудобство методики Коуэна заключается в сложности определения радиационных и конвективных потерь с поверхностями $x = 0$ и $x = l$ образца, необходимых для расчета поправки.

Более общий случай — потери тепла от короткого цилиндрического образца в осевом и радиальном направлении — изучили Кейп и Лехман [17]. Уравнение теплопроводности решено при граничных условиях III рода

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \theta(x, r, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} &= v_x \theta(0, r, \tau); \\ \left. \frac{\partial \theta(x, r, \tau)}{\partial x} \right|_{x=l} &= -v_x \theta(l, r, \tau); \\ \left. \frac{\partial \theta(x, r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=R} &= -v_r \theta(x, R, \tau), \end{aligned}$$

где $v_{x,r} = 4\sigma \cdot \epsilon_{x,r} T_0^3 \lambda^{-1}$; $\theta(x, r, \tau) = T(x, r, \tau) - T_0$; T_0 — температура окружающей среды; σ — постоянная Стефана—Больцмана; ϵ — степень черноты материала образца; R — радиус образца.

Кейп и Лехман анализируют «полный радиационный параметр»

$$y \equiv y_x + \left(\frac{l}{R}\right)^2 y_r \quad (13)$$

Здесь комплексы

$$y_x \equiv v_x l = 4\sigma \epsilon_x T_0^3 \lambda^{-1} l \quad (14)$$

и

$$y_r \equiv v_r R = 4\sigma \epsilon_r T_0^3 \lambda^{-1} R, \quad (15)$$

входящие в полученное решение, характеризуют теплообмен излучением с соответствующих поверхностей образца. При $y \equiv 0$ справедлива формула (12). Подобный результат имеет место в области низких температур. Для высоких температур, даже при отсутствии утечек тепла с поверхности $r = R$ образца, в случае $y = 1$ расчетная формула (12) может дать значения температуропроводности с ошибкой 50%. Этот эффект наглядно представлен на рис. 3. С ростом «полного радиационного параметра» y отношение $\tau_{1/2}/\tau_c$ (где $\tau_c = \frac{l^2}{\pi^2 a}$) уменьшается (от значения 1,38). Это требует внесения коррекции в числовой коэффициент формулы (12). При $y \leq 0,05$ погрешность формулы (12) составляет

не более 5%. Соответствующие значения максимальной температуры, при которой соблюдается неравенство $y \leq 0,05$, в зависимости от комплекса $\frac{\lambda}{\epsilon l}$ (здесь $\epsilon = \epsilon_x + \frac{l}{R} \epsilon_r$), характеризующего теплофизические свойства и толщину образца, даны в таблице.

При измерении температуропроводности коррекция на радиационные потери тепла проводится следующим образом: первоначально оценивается полный радиационный параметр по выра-

$\frac{\lambda}{\epsilon l}$, вт./м ² ·град	T_0 , °К
210	3680
84	2710
42	2150
21	1710
8,4	1260
4,2	1000

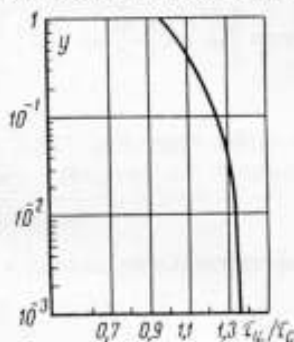


Рис. 3. Зависимость числового комплекса $\tau_{1/2}/\tau_c$ от величины радиационных потерь тепла от образца.

жению (13), затем, используя рис. 3, устанавливают новый числовой коэффициент в расчетной формуле (12), после чего вычисляют температуропроводность. В случае отсутствия справочных данных теплопроводность вещества, входящая в формулы (14) и (15), вычисляется из соотношения

$$\lambda_0 = \gamma a_0, \quad (16)$$

где a_0 подсчитывается по формуле (12). Далее значения a и λ корректируются методом последовательных приближений.

Аналогичную задачу, но только для более общего случая различных радиационных параметров y_x на поверхностях образца $x = 0$ и $x = l$ решил Уатт [18]. Решение, полученное с помощью функции Грина, имеет следующий вид для мгновенного импульса

$$V(l, r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(l) Y_n(0') \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2y_r J_0(z_i \frac{r}{R})}{(z_i^2 + y_r^2) J_0(z_i)} \exp \left[-a\tau \left(\frac{z_i^2}{R^2} + \frac{\beta_n^2}{l^2} \right) \right], \quad (17)$$

для прямоугольного импульса шириной φ

$$V(l, r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(l) Y_n(0') \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2y_i I_0 \left(z_i \frac{r}{R} \right)}{\left(z_i^2 + y_i^2 \right) I_0 \left(z_i \right)} \times \\ \times \exp \left[-a\tau \left(\frac{z_i^2}{R^2} + \frac{\beta_n^2}{l^2} \right) \right] \frac{\left\{ \exp \left[a\varphi \left(\frac{z_i^2}{R^2} + \frac{\beta_n^2}{l^2} \right) \right] - 1 \right\}}{a\varphi \left(\frac{z_i^2}{R^2} + \frac{\beta_n^2}{l^2} \right)}. \quad (18)$$

Здесь $\beta_n = l\theta_n$; $z_i = R\xi_i$, где θ_n — корни уравнения

$$\operatorname{tg}(l\theta) = \frac{\theta(\lambda_{x=0} v_{x=l} + \lambda_{x=l} v_{x=0})}{\lambda_{x=0} \lambda_{x=l} \theta^2 - v_{x=0} v_{x=l}}.$$

а ξ_i — действительные корни уравнения

$$\lambda \xi I_1(R\xi) - v_{x=l} I_0(R\xi) = 0.$$

При отсутствии радиационных потерь тепла уравнение (17) переходит в (8), а (18) полностью совпадает с уравнением (20), полученным независимо в работе [19].

Поправка на эффект конечной длительности импульса

Если в эксперименте время импульса φ соизмеримо с характеристическим временем τ_c , то подъем температуры на поверхности $x = l$ образца будет несколько замедлен. Такое запаздывание приводит к значениям $\tau_{1/2} > 1,38\tau_c$ и, следовательно, к заниженным значениям коэффициента температуропроводности. Это явление получило название эффекта конечной длительности импульса. Из-за наличия этого эффекта необходимы либо определенные ограничения в эксперименте, либо введение соответствующих поправок в расчетную формулу (12).

Паркер и др. [1] рекомендуют поддерживать ограничение

$$\frac{\varphi}{\tau_c} \ll 1. \quad (19)$$

При $\varphi/\tau_c \approx 0,02$ погрешность от эффекта конечной длительности импульса не превышает 1%.

Кейп и Лехман [17] более подробно рассмотрели ограничение (19). Они установили, что его следует принимать во внимание при высоких температурах. Увеличение отношения φ/τ_c ведет к возрастанию числового коэффициента в формуле (12). Исходя из этого, авторы рекомендуют находить оптимальную толщину образцов, при которой суммарные погрешности от радиационных потерь тепла и эффекта конечной длительности импульса окажутся

наименьшими. Так, при $\varphi = 0,001$ сек оптимальной является толщина металлических образцов $l \approx 2$ мм, при которой можно проводить измерения до 3000° К с погрешностью 5%. Для изоляторов $l \approx 0,15$ мм дает возможность применять формулу (12) до 2000° К с погрешностью 8%.

Тейлор и Кейп [19] получили решения для случая применения прямоугольного импульса от рубинового лазерного источника

$$V = 1 + 2 \frac{\tau_c}{\varphi} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{\tau}{\tau_c}\right) \left[\exp\left(n^2 \frac{\varphi}{\tau_c}\right) - 1\right]. \quad (20)$$

Графически уравнение (20) имеет вид, представленный на рис. 2, однако положение кривой смещается вправо с увеличением длительности импульса φ , т. е. с ростом отношения φ/τ_c . Графическое изображение $V = f(\tau/\tau_c)$ уравнения (20) для серии значений φ/τ_c (при изменении только значений φ) дает возможность построить график (рис. 4) зависимости $\varphi/\tau_c = f(\tau_{1/2}/\tau_c)$. Он используется в дальнейшем для расчета температуропроводности по формуле

$$a \equiv \frac{l^2}{\pi^2 \tau_c}.$$

С этой целью экспериментально определяют значения φ и $\tau_{1/2}$, а затем легко вычисляют характеристическое время τ_c , которое и будет включать соответствующие коррекции на эффект конечной длительности импульса.

Ларсен и Коиана [20] исследовали аналитически и экспериментально влияние эффекта конечной длительности импульса на точность измерений образцов толщиной 0,1—0,01 мм, когда погрешности, вызванные эффектом, достигают 50% и более. Для получения необходимых поправок уравнение теплопроводности решено авторами с введением эмпирической функции

$$\Phi(\tau) = \left(\frac{\tau}{\varphi_p}\right) \exp\left(1 - \frac{\tau}{\varphi_p}\right); \text{ при } 0 < \tau < \varphi, \quad (21)$$

где φ_p — время достижения пика импульса.

Равенство (21) приближенно описывает действительную форму импульса, генерируемого ксеноновой лампой-вспышкой. Из него

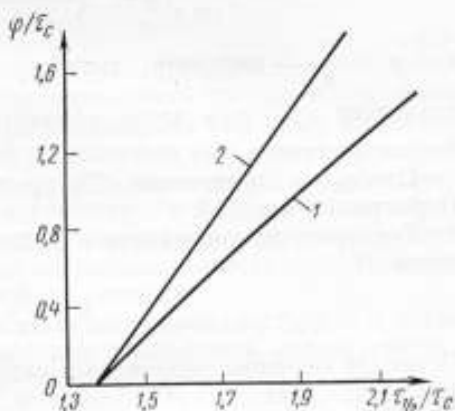


Рис. 4. Зависимость числового комплекса $\tau_{1/2}/\tau_c$ от времени длительности импульса для прямоугольного (1) и пилообразного (2) импульсов.

можно вывести выражение для количества энергии, поглощенной единицей поверхности образца $x = 0$

$$Q(\tau) = \left(\frac{q}{\psi_p} \right) \tau \exp \left(-\frac{\tau}{\psi_p} \right). \quad (22)$$

Применив метод преобразования Лапласа, Ларсен и Коиома получили решение для безразмерного температурного поля в виде

$$V(\tau, \mu, \psi_p) = 1 + 2v^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp \left(\frac{-\pi^2 n^2 \tau}{\mu} \right)}{(v - \pi^2 n^2)^2} - \frac{v^{1/2} \exp \left(-\frac{\tau}{\psi_p} \right)}{2 \sin v^{1/2}} \left(1 + 2 \frac{\tau}{\psi_p} + v^{1/2} \operatorname{ctg} v^{1/2} \right), \quad (23)$$

где $\mu = \frac{l^2}{a}$ — параметр, характеризующий время прохождения теплового импульса через образец; $v = \frac{\mu}{\psi_p} = \frac{l^2}{a\psi_p}$ — параметр формы импульса.

При $\psi_p \rightarrow 0$ уравнение (23) преобразуется к (8), выведенному Паркером и др. [1].

Температуропроводность в работе [20] определяется по формуле

$$a = \frac{l^2}{\mu}. \quad (24)$$

Истинное значение параметра μ находится методом последовательных приближений, предложенным авторами. С этой целью первоначально, в нулевом приближении вычисляются параметры по формулам

$$\mu^{(0)} = 7,19\tau_{1/2} \quad \text{и} \quad v^{(0)} = \frac{\mu^{(0)}}{\psi_p},$$

полученным подстановкой (12) в (24). Зная измеренные величины ψ_p и l , вычисляют подъем безразмерной температуры $V^{(0)}$, который сравнивают с требуемым значением $V = 1/2$. Разность

$$\Delta V = \left| V^* - \frac{1}{2} \right|$$

свидетельствует о наличии ошибки в значении $\tau_{1/2}$. По величине ΔV производят соответствующую коррекцию τ и заново вычисляют $\mu = \mu^{(1)}$, $v = v^{(1)}$ и $V = V^{(1)}$. Эту операцию повторяют до тех пор, пока разность ΔV не станет пренебрежимо малой. Конечная величина параметра μ используется для точных вычислений температуропроводности по формуле (24). Для облегчения подсчетов использовалась ЭВМ. Данные вычислений сопоставлялись со значениями, полученными для пилообразного импульса [17]. Выяв-

лено, что для пилообразного импульса значения температуропроводности при одних и тех же l и $\tau_{1/2}$ меньше, чем для импульса, описываемого функцией (21). Расхождения резко выражены для больших значений $\varphi_p/\tau_{1/2}$ или же для малых значений v .

Комплексные сравнительные измерения

Наряду с измерением температуропроводности импульсный метод позволяет определять теплоемкость и теплопроводность. Расчетные формулы основаны на выражении (7) для максимального подъема температуры, которое решают либо относительно теплоемкости [1]

$$c = \frac{Q}{\gamma I T_m}, \quad (25)$$

либо относительно теплопроводности [2]

$$\lambda = \frac{Q a}{I T_m}. \quad (26)$$

Обычно измеряют температуропроводность λ и один из параметров c и λ в зависимости от наличия тех или иных надежных справочных данных. Основной сложностью при измерениях c и λ является определение поглощенной поверхностью образца энергии Q . Метод определения Q заключается в использовании образцовых веществ, которые устанавливают в печь вместо исследуемого образца и облучают таким же тепловым импульсом. При этом необходимо соблюдать следующие условия:

а) количество энергии, достигающее поверхности $x = 0$ образцов, должно быть одинаковым при измерениях исследуемого и образцового веществ;

б) отражательная и поглощательная способность поверхностей $x = 0$ образцов должны быть равны.

Первое условие выполняется поддержанием равенств количеств выделяемой энергии импульса и расстояний от источника импульса до поверхности $x = 0$ образцов.

Чтобы обеспечить поглощение равного количества теплоты, на поверхности $x = 0$ обоих образцов наносят одинаковое покрытие, обычно коллоидальный графит.

Определение Q производится по формуле

$$Q(T) = c_0(T) \gamma_0(T) T_m = \frac{\lambda_0(T)}{a_0(T)} l_0(T) T_m, \quad (27)$$

где $c_0(T)$, $\gamma_0(T)$, $\lambda_0(T)$ и $a_0(T)$ — теплофизические свойства образцового вещества в требуемом температурном диапазоне; $l_0(T)$ — толщина образца в зависимости от его температуры.

Описанный выше метод определения количества тепла Q делает комплексные измерения сравнительными.

В работе [3] Ларсен и Коанама используют импульсный метод для сравнительных измерений с применением двухслойного об-

разца, когда теплофизические свойства одного слоя (образцового вещества) известны. На рис. 5 представлена схема двухслойного образца. Индексы I и II означают, что величины относятся соответственно к исследуемому и к образцовому веществу. Параметры γ_2 , c_2 , λ_2 , α_2 , γ_1 предполагаются известными. Температуропроводность находится по формуле

$$a_1 = X^{-2} \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^2 a_2. \quad (28)$$

Истинное значение параметра X , соответствующее минимальной разности $\Delta V = \left| V^{(n)} - \frac{1}{2} \right|$, находится методом последовательных приближений, аналогично описанному выше по работе [20].

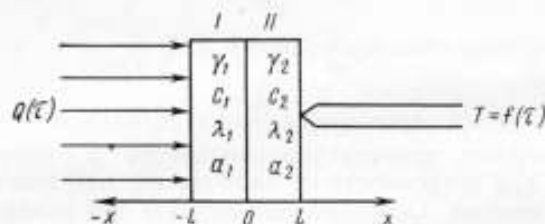


Рис. 5. Схематическое изображение импульсного метода при сравнительных измерениях.

Для измерения теплоемкости авторы предлагают формулу

$$c_1 = c_2 \frac{\gamma_2 l_2}{\gamma_1 l_1} \left[\frac{l_1 \theta_0(x, \infty)}{l_2 \theta(x, \infty)} - 1 \right], \quad (29)$$

полученную из рассмотрения поглощения одинакового количества тепла двухслойным и однослойным образцами.

В (29) параметры, относящиеся к однослойному образцу, обозначены индексом 0, а $\theta(x, \infty)$ представляет собой выражение подъема температуры образца при отсутствии теплообмена с окружающей средой.

Приведенная методика сравнительных измерений была проверена авторами на образцах нержавеющей сталь—медь и нержавеющей сталь—латунь. Толщина слоев $l_1 \approx l_2 \approx 0,4$ мм. Хотя температуропроводность меди и латуни, использованных в эксперименте в качестве стандартных веществ, отличается почти в три раза, различие в температуропроводности нержавеющей стали, измеренной в двух указанных комбинациях, составляет всего 6%. Однако эти результаты расходятся с данными, полученными для однослойной пластины, на 12%.

Несмотря на глубокую аналитическую и практическую разработку импульсного метода, существуют некоторые неучтенные факторы, способные вызвать систематические погрешности при измерениях. Так, не учитывается зависимость теплофизических коэффициентов от температуры, а условие постоянства теплофи-

зических коэффициентов не всегда выполняется достаточно строго; отсутствует теоретический анализ влияния лучистого переноса энергии в прозрачных образцах, кроме того, недостаточно полно исследовано влияние инерционности измерительной схемы, которая может внести существенные искажения в результаты измерений. Действительно, поскольку большинство измерений проводится с помощью импульсов длительностью $\varphi = 10^{-3}$ сек, а время прохождения импульса через образец $\tau_c \approx 1$ сек, то в измерительную аппаратуру должны быть включены элементы, время инерции которых меньше величин φ и τ_c . Так, в работе [21] показано, что, когда время срабатывания измерительной схемы $\tau_{\text{изм}}$ соизмеримо с временем $\tau_{1/2}$, в расчетную формулу (12) необходимо вводить поправочный множитель

$$m = 1 + \frac{\tau_{\text{изм}}}{\tau_m}, \quad (30)$$

где τ_m — время достижения максимальной температуры на поверхности образца $x = l$.

Следует отметить, что выражение (30) нуждается в установлении границ применимости.

Систематические погрешности могут возникнуть при измерении температурного хода поверхности образца $x = l$. Применяемый для металлических образцов способ приварки термоэлектродов к поверхности образца вносит погрешности в определение геометрического размера l , так как при сварке термоэлектрод проникает в образец на некоторую глубину. При толщине образца 1 мм и менее относительная ошибка измерения геометрического размера может оказаться значительной. При исследовании теплоизоляторов использование контактных поверхностных термомпар неизбежно приводит к тепловым контактным сопротивлениям между образцом и температурным датчиком. В результате значение максимальной температуры поверхности $x = l$ образца будет заниженным, а инерционность термомпары резко возрастет.

Выводы

1. Импульсный метод обладает большой гибкостью и доступностью при достаточной точности и надежности результатов, что дает возможность рекомендовать его для проведения промышленных и лабораторных измерений температуропроводности твердых веществ (от изоляторов до металлов) в широком интервале температур (от комнатных до 2500° С).

2. Погрешность измерений температуропроводности, выявленная сравнением результатов со стандартными данными, оценена в 5% до 1800° С и 8—10% для температур от 1800 до 2500° С. При точных измерениях необходимо вводить соответствующие поправки на тепловые потери, на эффект конечной длительности импульса и на время срабатывания измерительных схем.

3. Для металлов можно пренебречь тепловыми потерями от образца. С этой целью необходимо достигнуть неравенства $\lambda/\epsilon l \gg \gg 4,2 \cdot 10^4 \text{ вт/м}^2 \cdot \text{град}$ путем уменьшения толщины образца и в дальнейшем при измерениях использовать методику, описанную в [20]. В подобном случае метод применяют вплоть до температур плавления металла.

4. Для тепловых изоляторов легко достижимо условие $t_{1/2} \tau_c \ll \ll 1$, что приводит к пренебрежимо малым проявлениям эффекта конечной длительности импульса. Однако в этом случае значительно возрастают тепловые потери от образца, и осуществление коррекций не всегда позволяет избавиться от погрешностей, особенно в области температур выше 1800°C .

5. С помощью импульсного метода можно проводить комплексные сравнительные измерения. Погрешность определения λ и c в 10% представляется существенной для этих важных физических параметров, поэтому импульсный метод можно рекомендовать для измерений теплопроводности и теплоемкости лишь в некоторых частных случаях, когда не требуется высокой точности измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P. and Abbott G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*, v. 32, N 9, 1961.

2. Di Novi R. A. Application of the pulse method to a specific heat and density independent measurement of thermal conductivity; extension of the method to very small specimens. *Journal of Scientific Instruments (J. Phys. E.)*, v. 1, N 4, Ser. 2, 1968.

3. Larson K. B. and Koyama K. Measurement by the Flash Method of Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity in Two-Layer Composite Samples. *Journal of Applied Physics*, v. 39, N 9, 1968.

4. Namba S., Kim P. H., Kinoshita N. and Arai T. Measurement of Thermal Diffusivity by the Laser Flash Method. *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research*, v. 62, N 1, 1968.

5. Namba S., Kim P. H., Arai T. and Kikuchi T. Measurement of Thermal Diffusivity by Laser Pulse. *Japanese Journal of Applied Physics*, N 6, 1967.

6. Ambrose C. J., Taylor R. E. and Finch S. A. Thermophysical properties of zirconium-uranium hydride. 4-th Proceedings of the conference on thermal conductivity, oct., 1964. San Francisco, California.

7. Nasu S., Fukushima S., Ohmishi T. and Kikuchi T. Thermal Diffusivity of Uranium by Laser Pulse Method from 20°C to 850°C . *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 7, N 6, 1968.

8. Lagedrost I. F., Askey D. E., Storhok V. W. and Gates I. E. Thermal conductivity of PuO_2 as determined from thermal diffusivity measurements. *Nuclear Applications*, v. 4, 1968.

9. Taylor R. E. and Morreal. Thermal Conductivity of Titanium Carbide, Zirconium Carbide, and Titanium Nitride at High Temperatures. *Journal of American Ceramic Society*, 47, 69, 1964.

10. Baker D. E. Thermal conductivity of irradiated graphite by a rapid Thermal pulse method. *Journal of Nuclear Materials*, 12, 120, 1964.

11. Anderson W. A. and Cox E. E. A critical evaluation of the flash method for measuring thermal conductivity of manufactured graphite. *Carbon*, v. 6, N 2, 1968.

12. Engle G. B. and Koyama K. Dimensional and Property changes of graphites irradiated at high temperatures. *Carbon*, v. 6, N 4, 1968.

13. Deem H. W. and Wood. Flash Thermal-Diffusivity Measurements using a Laser. *Review Scientific Instruments*, 33, 1962.

14. Parker W. J., Jenkins R. J. Thermal conductivity measurements on Bismuth Telluride in the presence of A2 MeV electron beam. *Advanced Energy Conversion*, v. 2, 1962.

15. Mendelson A. R. The effect of heat loss on the flash method of determining thermal diffusivity. *Applied Physics Letters*, v. 2, N 1, 1963.

16. Cowan R. D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 34, N 4 (part 1), 1963.

17. Cape J. A. and Lehman G. W. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Method for Measuring Thermal Diffusivity. *Journal of Applied Physics*, v. 34, N 7, 1963.

18. Watt D. A. Theory of Thermal Diffusivity by Pulse Technique. *British Journal of Applied Physics*, 17, 231, 1966.

19. Taylor R. E. and Cape J. A. Finite Pulse-Time Effects in the Flash Diffusivity Technique. *Applied Physics Letters*, v. 5, N 10, 1964.

20. Larson K. B. and Koyama K. Correction of Finite-Pulse-Time Effects in very Thin Samples using the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity. *Journal of Applied Physics*, v. 38, N 2, 1967.

21. Жузе В. П., Новрузов О. Н., Шелых А. И. Установка для определения температуропроводности полупроводников и керамических материалов. «Передовой научно-технический и производственный опыт». № 18-67-576/55, М., ГОСИНТИ, 1967.

Поступила в редакцию
23.1.1970 г.

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ В ТОЧНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Огромное многообразие реакций, изучаемых в термохимии, обуславливает многообразие методов и приборов, применяемых для измерения теплоты растворения. Выделить из этой группы приборы наивысшей точности можно путем сравнения погрешностей градуирования и погрешностей измерения стабильных, хорошо изученных и неоднократно испытанных стандартных веществ. Однако сравнение приборов только по погрешностям градуирования недостаточно, так как суммарная погрешность измерения теплоты реакции складывается из погрешностей градуирования, погрешностей проведения реакций и погрешностей, обусловленных различием процесса тепловыделения в этих двух опытах. При этом чем больше это различие, тем больше возникает источников погрешностей и тем сложнее их оценить. Сравнивая значение теплоты растворения, полученное с помощью изучаемого калориметра, и значение, установленное для стандартного вещества, можно оценить погрешности каждого прибора и выделить приборы наивысшей точности.

Целью настоящей работы было рассмотрение приборов и методов, с помощью которых измерялась теплота растворения стандартных веществ. Практически к последним относятся все точные приборы и методы, ибо все исследователи, претендующие на измерения с высокой точностью, производили измерения теплоты растворения стандартных веществ.

В качестве стандартного вещества в калориметрии растворения уже в течение многих лет используется хлористый калий, хотя официального международного соглашения в отношении этого вещества, подобного соглашению по бензойной кислоте, в калориметрии сжигания нет. Накоплено большое количество данных по теплоте растворения хлористого калия, измерения которой производились начиная с 1873 г. Эти данные суммируются в нескольких обзорных работах. В 1949 г. после тщательного изучения всех литературных данных Миценко и Каганович предложили принять за стандартную величину интегральную теплоту растворения хлористого калия до концентрации 0,278 при 25° С. Эта величина равна $17\,548 \pm 12$ Дж/моль (4194 ± 3 кал/моль). В 1963 г. Самсеном и др. [2] составлена таблица работ 1950—1961 гг., однако

анализа данных они не провели [3]. В 1965 г. была опубликована таблица для значений теплоты растворения хлористого калия при 25° С и бесконечном разбавлении, полученных с 1873 по 1962 гг. В 1968 г. Мищенко и Полторацкий [4] пересмотрели и дополнили эту таблицу. За наиболее вероятное значение интегральной теплоты растворения хлористого калия до концентрации 0,278 при 25° С они предложили принять $\Delta H_m = 17\,577 \pm \pm 33$ дж/моль ($\Delta H_m = 4201 \pm 8$ кал/моль). В качестве критерия для выбора наиболее точных данных по теплоте растворения они выбрали погрешность, не превышающую ± 10 кал/моль.

Кроме реакции растворения хлористого калия, в качестве стандартных веществ предлагались и другие. Например, предлагалось принять за стандартную величину теплоту растворения металлического магния в 1 н. растворе соляной кислоты [5, 6]. Однако эта реакция не получила применения как стандартная из-за выделения водорода, уносящего неопределенное количество воды из калориметра с постоянным давлением, и трудности получения чистого магния.

Реакция серной кислоты и гидрата окиси натрия, предложенная в 1964 г. Ганном [7] в качестве стандартной, также не нашла применения из-за трудности взвешивания серной кислоты. Ганн изучал также реакцию растворения янтарной кислоты в 0,1 н. растворе HCl при 25° С. Результаты его измерений для различных партий кислоты имели большое расхождение, причина которого не установлена.

Ирвинг и Вадзе [8] в 1964 г. предложили в качестве стандартного вещества в реакционной калориметрии использовать три (гидрооксиметил)аминометан $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ (сокращенно ТНАМ). В этом же году на конференции по калориметрии в США обсуждался вопрос об использовании ТНАМ в качестве стандартного вещества. В 1967 г. в НБС был издан временный сертификат к ТНАМ за № 724 [9]. Партия этого вещества (10 кг), полученная в НБС в 1967 г., расфасована по 50 г и распространяется по отдельным лабораториям с целью продолжения исследований.

В настоящее время многие авторы [7, 8, 10, 11] отдают предпочтение (как стандартному веществу) ТНАМ по следующим причинам:

1) реакция растворения ТНАМ может быть как эндотермичной, так и экзотермичной в зависимости от растворителя (при растворении в соляной кислоте реакция экзотермична, при растворении в воде — эндотермична); 2) температурный коэффициент теплоты

Авторы, год издания работы	ΔH_m , кал/моль
Вадзе и Ирвинг [8], 1964	7107 ± 4
Ганн [7], 1965	7107 ± 1
Саннер и Вадзе [10], 1966	7111 ± 2
НБС [4], 1967	7114 ± 4
Офелунд и Вадзе [11], 1967	7112 ± 2
Канбур и Джонсон [22], 1967	7123 ± 19

растворения ТНАМ равен $0,6\%/град$, т. е. имеет более низкую величину, чем КСl ($0,9\%/град$); 3) тепловой эффект растворения на моль вещества в два раза больше, чем у КСl.

Условия растворения следующие: 5 г ТНАМ на 1 л 0,1 и соляной кислоты при $25^{\circ}C$. Данные, полученные различными авторами, по интегральной теплоте растворения ТНАМ в соляной кислоте даны в таблице.

Теплота растворения ТНАМ в воде, по данным НБС [4] $\Delta H_m = +16\,958$ дж/моль ($+4053$ кал/моль). Изучение ТНАМ Фоссумом и Маркинасом [12] показало, что это — кристаллическое соединение с точкой плавления $171,1^{\circ}C$ и слабым основанием $pH \pm 5,92$. ТНАМ не гигроскопично, не адсорбирует двуокись углерода, быстро растворяется в воде. Недостатком ТНАМ является то, что оно является слабым основанием и его нельзя произвольно нагревать выше $100^{\circ}C$. Эти же авторы предложили в 1951 г. методику очистки ТНАМ.

Таким образом, наибольшее внимание в калориметрии растворения уделялось измерениям энтальпии растворения хлористого калия и ТНАМ. По этой причине авторы настоящей статьи рассмотрели аппаратуру, использованную для изучения именно этих веществ.

Калориметры, с помощью которых производились точные измерения энтальпии растворения хлористого калия, ТНАМ и других веществ, предлагаемых в качестве стандартных, различаются как по методу измерений, так и по конструкции. По методам измерения калориметры растворения можно разделить на следующие группы:

1) адиабатические, в которых о количестве выделившейся теплоты судят по изменению температуры калориметрической ячейки, а теплообмен ячейки с оболочкой сведен к минимуму;

2) с изотермической оболочкой, характеризующиеся постоянством температуры оболочки, в которых количество теплоты определяют по изменению температуры калориметрической ячейки с учетом теплообмена ячейки с окружающей средой;

3) изотермические, в которых количество теплоты оценивают по массе вещества, изменившего агрегатное состояние;

4) с компенсацией, в которых частично или полностью компенсируют изучаемый тепловой эффект и по величине энергии, необходимой для этой цели, судят об энергии самой реакции.

В настоящее время используются все четыре метода, иногда применяется их совокупность.

Калориметры с адиабатической оболочкой имеют большие преимущества по сравнению с другими при изучении длительных процессов, проходящих в течение десятков часов, а иногда и суток. В этом случае, благодаря адиабатическому режиму, поправка на теплообмен остается малой, независимо от длительности эксперимента.

При изучении кратковременных процессов чаще применяют калориметры с изотермической оболочкой. Однако в тех и других

калориметрах необходимо учитывать зависимость энтальпии растворения от температуры и производить расчеты, связанные с отнесением реакции к определенной температуре. По этой причине в калориметрах растворения теплоемкость калориметрической ячейки и измеряемая теплота подбираются таким образом, чтобы изменение температуры в процессе реакции было минимальным. Это изменение составляет десятые или сотые доли градуса. Дальнейшее уменьшение интервала измеряемой температуры ограничено увеличением относительной погрешности измерения температуры.

Калориметры с компенсацией теплового эффекта и изотермические калориметры выгодно отличаются от других тем, что температура ячейки у них постоянна. Выделявшаяся теплота поглощается компенсирующим элементом, а эндотермический эффект реакции компенсируется джоулевым теплом нагревателя.

Для точных измерений теплоты растворения (с погрешностью не более 0,2%) применяют калориметры как с изотермической, так и с адиабатической оболочкой. Первые применяют редко из-за трудности определения с достаточной точностью количества вещества, подвергшегося фазовому переходу. Компенсационный метод получил применение только в последние годы.

Обязательными элементами любого калориметра растворения являются: реакционный сосуд, перемешивающее устройство, ампула с веществом, термочувствительный датчик, градуировочный нагреватель, система регулирования, измерения и контроля режима работы. Реакционный сосуд в большинстве случаев окружен вакуумной оболочкой. Часто для этой цели используют сосуд Дьюара. Остаточное давление вакуумной оболочки составляет 10^{-6} мм рт. ст. Реакционные сосуды иногда выполняются из нержавеющей стали, плакированной платиной или золотом. Емкость сосуда составляет 0,1—0,2 дм³. При измерении легколетучих веществ реакционный сосуд должен быть герметичным, что усложняет конструкцию калориметра. Для перемешивания реагирующих веществ в большинстве случаев используется механическая мешалка. Этот способ перемешивания эффективен, но тепловыделение и тепловые утечки по оси мешалки вносят дополнительные погрешности. Некоторые авторы [13, 14, 15] используют для перемешивания покачивание самого сосуда. Паразитные тепловые эффекты при покачивании значительно меньше, но скорость перемешивания резко падает. При необходимости герметичности реакционного сосуда перемешивание покачиванием выгодно отличается от перемешивания механической мешалкой. Особые требования предъявляются к конструкции ампулы: она должна быть сравнительно легкой, чтобы не увеличивать погрешность взвешивания вещества. В большинстве случаев ампулы изготавливаются из стекла. Применяют также металлический цилиндр с тефлоновой пробкой [16] или стеклянной крышкой [13, 17]. В калориметре, в котором изучается растворение стекла во фтористо-водородной кислоте, применяется легкорастворимая капсула [18].

Разрушение ампул осуществляется различными способами; часто шток бойка выводится из калориметра и приводится в действие либо вручную, либо автоматически. Недостатком этого способа является нарушение герметичности сосуда и теплоотвод по штоку, поэтому приходится конструировать специальные приспособления [13, 16]. В качестве термочувствительного датчика в большинстве случаев используют термометры сопротивления, термисторы, терморезисторы [21, 23]. Градуировочный нагреватель

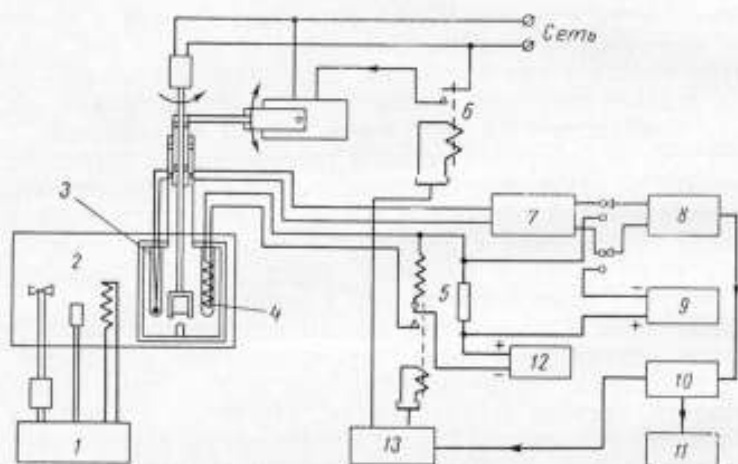


Рис. 1. Блок-схема прецизионной установки Саньера и Вадзе [10]:

1 — специальное устройство; 2 — термостат; 3, 6 — термисторы; 4 — нагреватель; 5 — нагрузка; 7 — ампула; 8 — градуировочный нагреватель; 9 — мостовая шкала; 10 — нуль-детектор; 11 — хронометр; 12 — аккумуляторная батарея; 13 — счетчик времени.

располагают в непосредственной близости от реакционного сосуда. Как правило, его помещают внутрь реакционного сосуда, но иногда наматывают на его внешнюю поверхность. Калориметры снабжаются также аппаратурой для контроля режима работы калориметра. Блок-схема прецизионной установки Саньера и Вадзе [9], представленная на рис. 1, типична для калориметров с изотермической и калориметров с адиабатической оболочками. Калориметрический сосуд помещается в термостат 2, температура в котором поддерживается постоянной с помощью специального устройства 1. Для градуирования калориметра в сосуд помещен нагреватель 4, который питается от аккумуляторной батареи 12. Перед включением батареи ее разряжают для стабилизации тока на нагрузку 5. Ток и напряжение на нагревателе измеряются с помощью потенциометра 9. Термоприемником является термистор 3, включенный в плечо моста Уитстона 7. К выходу моста подключен электронный гальванометр 8. Разрушение ампулы производится автоматически с помощью специальной системы 6,

которая включается и выключается по сигналу от основной измерительной схемы через нуль-детектор 10 и счетчик времени 13. Одновременно сигнал подается на хронометр 11. На этой установке была измерена теплота растворения ТНАМ с высокой точностью (см. таблицу).

Калориметрическая система Купса [19] (рис. 2) интересна оригинальной конструкцией реакционного сосуда 5, выполненного

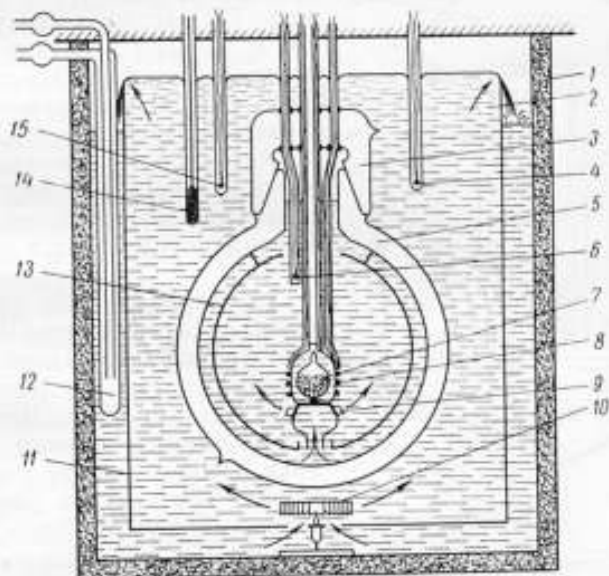


Рис. 2. Схема калориметрической системы Купса [20]:

1 — защитный кожух; 2 — калориметр; 3 — крышка; 4, 6, 15 — термисторы; 5 — реакционный сосуд; 7 — ампула; 8 — градуировочный нагреватель; 9, 10 — мешалки; 11, 13 — экраны; 12 — теплоотборник; 14 — термометр.

в форме шара с двойными стенками, и способом перемешивания жидкости в сосуде и оболочке. Экран 13 разделяет объем сосуда на две части, а мешалка 9 создает циркуляцию жидкости в них. Потоки жидкости, направляемые мешалкой, интенсивно омывают элементы, находящиеся в сосуде. Мешалка сосуда является одновременно и бойком для разрушения ампулы 7. В непосредственной близости от мешалки расположен градуировочный нагреватель 8. Сосуд имеет притертую вакуумированную крышку 3. Температура измеряется термистором 6. Температура оболочки калориметра 2 регулируется автоматически. Оболочка снабжена теплоотборником 12, магнитной мешалкой 10, термометром 14, термисторами 4, 15 для измерения и регулирования температуры, экраном 11 и защитным кожухом 1. На калориметре производились точные измерения теплоты растворения хлористого калия (с погрешностью 0,1%).

На рис. 3 приведена схема автоматического адиабатического калориметра Беннамина [13], с помощью которого измерялась теплота растворения хлористого натрия с погрешностью 0,1%.

Реакционный сосуд 11, выполненный из нержавеющей стали, подвешивается на рамке 9 с помощью пружин 10. Рамка вместе с сосудом помещается в вакуумированную камеру 1. Стеклоанальная ампула 5 закрывается тефлоновой пробкой 4. Боек 6 стягивает пружину 7 и удерживается проволокой 8, которая в начале главного периода сжигается. В реакционный сосуд введен градуировочный нагреватель 2, а также термисторы 3 и 12: один для измерения температуры, второй для поддержания адиабатического режима. Перемешивание производится покачиванием.

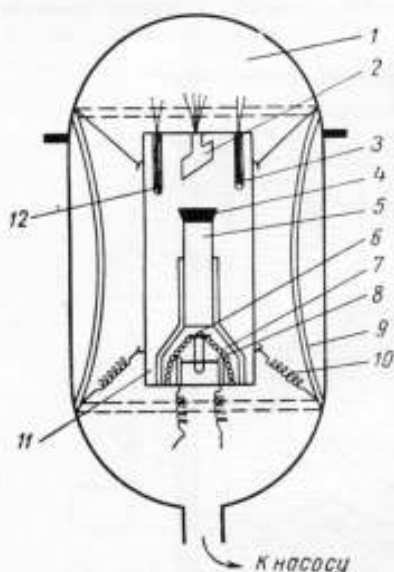


Рис. 3. Схема автоматического адиабатического калориметра Беннамина [14]:

1—вакуумированная камера; 2—градуировочный нагреватель; 3, 12—термисторы; 4—тефлоновая пробка; 5—ампула; 6—бойк; 7—пружина; 8—проволочка; 9—рамка; 10—пружина; 11—реакционный сосуд.

В 20-х годах Тиан разработал компенсационный метод измерения тепловых эффектов в двойном калориметре. Метод был усовершенствован Кальве [24]. Для оценки испытуемого теплового эффекта Тиан использовал два идентичных сосуда. Температура сосуда «свидетеля» поддерживалась равной температуре реакционного сосуда с помощью помещенного внутрь сосуда источника с известной энергией.

Невозможность создания двух абсолютно идентичных сосудов побудила Кальве использовать в микрокалориметрии компенсацию теплового эффекта известной энергией непосредственно в исследуемом сосуде, оставив второй сосуд для того, чтобы компенсировать изменение экспериментального нуля. Для компенсации эндотермических эффектов использовался эффект Джоуля, для экзотермических — эффект Пельтье.

Позднее компенсационный метод стали применять и в случае больших тепловых эффектов, используя для компенсации экзотермических процессов известную эндотермическую реакцию (разложение азотнокислого аммония), что заведомо снижает точность измерений.

В последние годы в калориметрах стали использоваться полупроводниковые термохолодильники. В США Фридмен и Ву Юн-чи [20] применили термоэлектрический полупроводниковый холо-

дильник для компенсации посторонних тепловых эффектов (энергия, выделяемая мешалкой, тепловая энергия термометра сопротивления, энергия разрушения ампулы).

Немецкие термохимики Беккер и Валиш [21] впервые применили такой холодильник в калориметре растворения для компенсации теплового эффекта экзотермической реакции. Тонкостенный калориметрический сосуд, выполненный из позолоченного серебра, помещается в вакуумную камеру. Снизу к сосуду прикреплен полупроводниковый термоэлектрический холодильник. В качестве термopриемников используются две термопары, расположенные на поверхности калориметрического сосуда. Погрешность измерений, по оценке авторов, составила 1%.

Канбур и Джович [22] также использовали в своем калориметре холодильник, но в качестве пассивного элемента, компенсируя как экзотермические, так и эндотермические процессы джоулевым теплом. Схема их калориметра изображена на рис. 4. Калориметрический сосуд 3 (в виде сосуда Дьюара) помещен в масляный термостат 1. Снизу в сосуд подведен холодный термоэлектрический элемент 6. В сосуде имеются также держатель образца 7, мешалка 5, термодатчик 2 и нагреватель 4, который через переключатель подключается к трем источникам постоянного тока различной мощности. В начальный период температура в калориметрическом сосуде стабилизируется холодильником и нагревателем и с помощью переменного сопротивления устанавливается необходимый для стабилизации температуры ток i_2 . Далее, в зависимости от знака энтальпии изучаемой реакции, включается поочередно источник либо большей (ток i_3), либо меньшей (ток i_1) мощности, сохраняя температуру калориметрического сосуда и его содержимого примерно постоянной. Зная сопротивление нагревателя R и значения токов i_1, i_2, i_3 , рассчитывают энергию нагревателя, необходимую для полной компенсации изучаемого теплового эффекта

$$Q = R [(i_2^2 - i_1^2) \tau_1 - (i_3^2 - i_2^2) \tau_2].$$

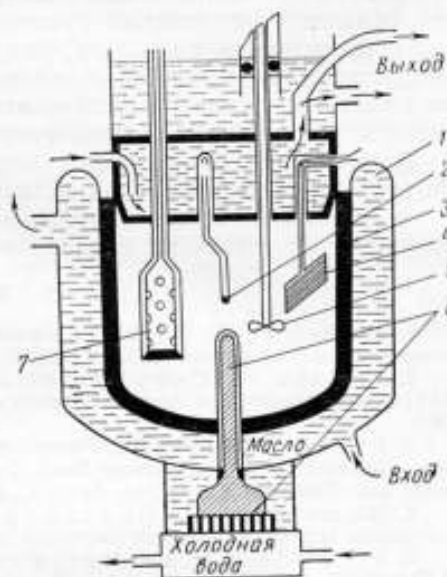


Рис. 4. Схема калориметра с холодильником [23]:

1 — термостат; 2 — термодатчик; 3 — сосуд;
4 — нагреватель; 5 — мешалка; 6 — элемент;
7 — образец.

где τ_1 и τ_2 — время работы источников тока i_1 и i_2 соответственно.

Согласно оценке авторов, погрешность эксперимента равна 0,05%.

Таким образом, применяемые в калориметрии растворения методы и приборы весьма различны и выбор их в основном зависит от условий исследуемого процесса. Однако наиболее перспективными следует считать калориметры с компенсацией, поскольку они обладают следующими преимуществами:

- 1) не требуется проводить специального опыта градуировки;
- 2) температура ячейки в процессе реакции не изменяется, следовательно, отпадает необходимость учитывать зависимость теплоты растворения от температуры;
- 3) теплообмен с оболочкой отсутствует, хотя используется обычная термостатированная оболочка;
- 4) его можно использовать при больших и малых тепловых эффектах, протекающих с различной скоростью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко К. П., Квганович Д. Н. Хлористый калий — как калориметрический эталон. «ЖПХ», 22,1078,1949.
2. Somsen G., Coops I. and Toik M. W. The use of potassium chloride as a standard substance in Solution calorimetry. Rec. Trav. Chim., v. 82, 1963.
3. Parker V. B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. National Standard Reference Data. Ser. NBS-2, Category 5-T (Thermodynamic and Transport Properties) April 1, 1965.
4. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Изд-во «Химия», 1968.
5. Shomate C. H. and Huffman E. H. Heats of formation of MgO, MgCl₂; MgCl₂ · H₂O; MgCl₂ · 2H₂O; MgCl₂ · 4H₂O; MgCl₂ · 6H₂O; J. Am. Chem. Soc. v. 65, p. 1625, 1943.
6. Argue G. R., Mercer E. E. and Cobble J. W. At ultrasensitive thermistor microcalorimeter and heats of solution of neptunium, uranium tetrachloride. J. Phys. Chem. v. 65, pp. 2041—2048, 1961.
7. Gunn Stuart R. Comprasion Standards for Solution Calorimetry. The J. of Physical chemistry v. 69. N 9, pp. 2902—2913, 1965.
8. Irwing R. I. and Wadsö I. Use of Tris (hydroxymethyl) aminomethane as a Test Substance in Reaction calorimetry. Acta chemica Scandinavica, v. 18, pp. 195—201, 1964.
9. «NBS» Technical News Bulletin, June 1967, pp. 109—110. Solution calorimetry spudard.
10. Sunner S. and Wadsö I. A Precision calorimetric System. Saince Tools, v. 13, N 1, pp. 1—6, 1966.
11. Ofelund G. and Wadsö I. A calorimetric Method for Determination of ΔC_p in chemical Reactions. Acta Chemica Scandinavica, v. 21, N 7 pp. 1838—1840, 1967.
12. Fossum I. H., Marcusnas P. C. and Riddich I. A. Use of Tris (hydroxymethyl) am inomethane as acidimetric Standard. Analytical chemistry v. 23, N 3, pp. 491—493, 1951.
13. Benjamin I. Automatic Adiabatic Solution Calorimeter using Thermistors. Canad J. Chem. v. 41, N 9 p. 2210, 1963.
14. Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М. Герметичный качающийся калориметр для измерения энтальпий реакций, протекающих в жидкой среде. «ЖФХ», т. 41, № 4, 1967.

15. Gunn S. R. Rocking-bomb for measuring heats of Solution *Rev Scient Instr.* 29, 377, 1958.

16. Приналов П. Л., Монаселидзе Д. Р. Автоматический адиабатный дифференциальный микрокалориметр для исследования структурных переходов в микромолекулах. «Приборы и техника эксперимента», № 6, 1965.

17. Kilday M. V., Johnson N. H., Prosen E. J. Heats of Hydrolysis and Formation of Dimethoxychloroborane *J. Research NBS-A. Physics and Chemistry*, v. 65A, N 5 pp. 435—440, 1961.

18. Тишер А. Е. Калориметр для медленных реакций растворения во фтористоводородной кислоте. «Приборы для научных исследований», № 4, 43—47, 1966.

19. Соорз J., Вайк А. Н., Толк М. Н. An adiabatic calorimeter for measuring heat of solution. *Rec. trav. Chim. des Pays-Bas* v. 75, N 1, 75—81, 1956.

20. Фридман Н. Л. Ву Юн-чи. Калориметр с термоэлектрической компенсацией для измерения теплот растворения. «Приборы для научных исследований», № 8, 168—172, 1965.

21. Becker F., Walisch W. Isotherme Kalorimetrie mit automatisch gesteuerter Peltier-Kühlung und fortlaufender Integration der Kompensationsleistung. *Zeitschrift für Phys. Chemie*. Bd. 46, s. 279—283, 1965.

22. Канбур Ф., Джонсич М. Калориметр для измерения теплот растворения, в котором используется эффект Пельтье для получения постоянной температуры. «Приборы для научных исследований», № 7, 913—916, 1967.

23. Proks I., Eliasova M., Pach L., Zlatovsky I. Calorimeter for measurement of Heats of Solution. *Chemické zvesty*, v. 21, N 12, 908—919, 1967.

24. Кальве Э., Праг А. Микрокалориметрия, ИИЛ, 1963.

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАРЦЕВЫХ ТЕРМОМЕТРОВ В ПРЕЦИЗИОННОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

В прецизионной калориметрии требуется измерять изменения температуры порядка нескольких градусов с погрешностью 10^{-5} — 10^{-6} град. В качестве термодатчиков при этом используются термометры сопротивления, термисторы и ртутно-стеклянные термометры. Термометры сопротивления со специальным калориметрическим мостом или прецизионным потенциометром позволяют производить измерения с погрешностью $\pm (10^{-3} \div 5 \times 10^{-5})$ град [1—5]. С помощью термисторов можно измерять изменения температуры с погрешностью $\pm (10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-5})$ град [6—8]. Однако такие результаты можно получить лишь с термисторами, стабильность которых предварительно исследована и лежит в пределах указанной погрешности. Ртутно-стеклянные термометры при использовании оптического отсчетного устройства позволяют определять изменение температуры с погрешностью не менее $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ град [1,9], причем измерения усложняются трудностью отсчета и учетом поправок.

Получение точных результатов с помощью перечисленных приборов требует от экспериментатора большого навыка, так как все операции, связанные с регистрацией температуры (балансировка мостовой и потенциометрической схем), производятся вручную.

Существующие методы автоматической регистрации изменения температуры в калориметрическом опыте недостаточно точны. Автоматическое уравнивание моста при помощи электромеханических устройств неудобно в работе из-за низкой надежности электромеханических устройств.

Электронное автоматическое уравнивание моста не позволяет получить высокую точность измерения из-за низкого качества усилителей постоянного тока. Недостатком схемы непосредственной записи показаний моста является низкая точность вследствие нестабильности коэффициента передачи усилителя непосредственной записи, погрешности самописца и нелинейности зависимости выходного напряжения моста от измерения температуры калориметра [12].

В последние годы при точных калориметрических измерениях применяют кварцевые термометры, которые позволяют автома-

тически и с большой точностью регистрировать изменение температуры. В них используется зависимость собственной резонансной частоты кварцевого пьезоэлемента от температуры.

Кварцевым пьезоэлементом является пластина, вырезанная из кристалла кварца, плоскость которой ориентирована определенным образом относительно кристаллографических осей кварца [10]. Условное обозначение ориентации (среза) любого пьезоэлемента, грани которого образуют углы с кристаллографическими осями (например, $yxslb/a/\beta/\gamma$), составляется из обозначения двух кристаллографических осей (x , y или z), вдоль которых первоначально располагается плоскость пьезоэлемента. К этому обозначению добавляется одна, две или три буквы (s , l , b), показывающие, вокруг какого размера кварцевой пластины (толщины, длины или ширины) производится поворот на углы α , β , γ . От ориентации существенно меняется температурная зависимость собственной резонансной частоты кварцевого пьезоэлемента. Кварцевый пьезоэлемент с ярко выраженной зависимостью частоты от температуры включается в схему высокочастотного или релаксационного генератора [11]. Частота кварцевого генератора (несколько $M\mu$) непосредственно измеряется стандартным частотомером или сравнивается с частотой опорного генератора. Затем разность частот (несколько $k\mu$) измеряется счетчиком импульсов или частотомером. Такое преобразование позволяет увеличить чувствительность термометра, так как более низкую частоту можно измерить с большей точностью.

Высокая точность измерения частоты позволяет использовать кварцевые термометры в прецизионной калориметрии. Частота может быть измерена с помощью стандартного частотомера, либо преобразована в аналоговое напряжение и записана на самописце, либо цифровой выход частоты можно подать на вход цифровпечатывающей машинки или напечатать на перфоленте для ввода в вычислительную машину. С помощью вспомогательного блока можно получить цифровой отсчет непосредственно в градусах. Все это значительно облегчает проведение калориметрического опыта и обработку его результатов. В ряде стран разработаны и исследованы кварцевые термометры различного назначения. Характеристики наиболее точных кварцевых термометров приведены в таблице. Так, кварцевый термометр фирмы Хьюлет-Паккард [13—17] предназначен для абсолютных и дифференциальных измерений температуры в диапазоне от -40 до $+230^\circ C$. Для обеспечения высокой линейности температурно-частотной характеристики термометра фирмой был применен кварцевый пьезоэлемент специального среза $yxbl +11^\circ 10' + 9^\circ 24'$. Температурный коэффициент частоты ($TKЧ$) пьезоэлемента этого среза сравнительно невысок: $35,4 \cdot 10^{-9} \text{ град}^{-1}$, поэтому для увеличения чувствительности была повышена частота кварцевого термометра. Однако на высоких частотах (десятки $M\mu$) добротность кварцевых

Авторы	Пределы измеряемых температур, град	Квадратный срез	Рабочая частота, Мгц	Температурный коэффициент частоты, град ⁻¹	Разрешивающая способность, град	Линейность	Суточная стабильность, град	Месячная стабильность, град	Постоянная времени, с/к
Хьюлетт—Паккард [13—17]	-40 ÷ +230	$yx/11 \pm 9^{\circ}24'$	28	$35,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,15 град во всем диапазоне температур	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4,5
Смит, Спенсер [18]	—	$yx/11 \pm 5^{\circ}$	5	$80 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	линейн в диапазоне $-20 \div +100^{\circ}C$	$1 \cdot 10^{-6}$ при температуре ниже $60^{\circ}C$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5—10
Вейд, Слутски [19]	-196 ÷ +162	yx	10	$88 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
Гарднер, Райн, Вейд [20]	—	yx	10	$88 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Зависимость частоты от температуры имеет квадратичный характер	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Бедарид, Гуверана [21]	-70 ÷ +200	yx	5	$97 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-7}$	—	9

резонаторов уменьшается пропорционально толщине кварцевого пьезоэлемента, связанной с частотой зависимостью

$$d = \frac{nk}{f_0},$$

где d — толщина кварцевого пьезоэлемента; f_0 — частота основной гармоники кварцевого пьезоэлемента; n — номер гармоники; k — коэффициент пропорциональности.

Для того чтобы увеличить чувствительность и в то же время не снизить добротность кварцевого резонатора, генератор возбуждался на третьей гармонике кварцевого пьезоэлемента частотой 28 Мгц. Это позволило получить чувствительность, равную 1 кц/град. Смит и Спенсер [18] использовали кварцевый пьезоэлемент среза $xyl/+5^\circ$, более чувствительного к температуре ($TKЧ = 80 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Однако область его рабочих частот, в которой не снижается добротность резонатора, сдвинута в сторону более низких значений. Кварцевый генератор термометра возбуждался на третьей гармонике кварцевого пьезоэлемента с частотой 5 Мгц. Используя аппаратуру чувствительностью 10^{-12} гц, авторам удалось достигнуть наивысшей разрешающей способности (минимальное изменение температуры, которое может быть зарегистрировано термометром) кварцевых термометров $4 \cdot 10^{-6}$ град.

При исследовании стабильности этих термометров было установлено, что за два месяца, в течение которых термометр хранился при температуре 92° С, он «состарился» примерно на $1,5 \cdot 10^{-3}$ град, однако его $TKЧ$ не изменился. Такое старение типично для кварцевых термометров, работающих при высоких температурах. Оно значительно уменьшается, если приборы используются при температуре ниже 60° С. При таких температурах суточная стабильность термометра составляет $1 \cdot 10^{-6}$ град.

По утверждению авторов, термометр обладает линейностью в диапазоне температур от -20 до $+100^\circ$ С, однако метод исследования линейности недостаточно надежен, так как измерения производились медь-константановой термопарой, которая сама нелинейна и нестабильна в этом диапазоне температур. Авторы использовали кварцевый термометр в узком диапазоне температур для измерения колебаний температуры порядка нескольких десятитысячных градуса в печах для выращивания кристаллов.

Вейд и Слутски [19] получили достаточно высокие результаты, используя сравнительно простую аппаратуру. В разработанном ими кварцевом термометре применялся кварцевый пьезоэлемент среза yx с $TKЧ = 88 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Благодаря такому высокому $TKЧ$ даже при частоте 10 Мгц авторам удалось достигнуть чувствительности 1 кц/град.

Диапазон применения термометра был расширен в область низких температур и термометр исследовался в интервале от -196 до $+162^\circ$ С. Почти во всем интервале температур зависи-

мость частоты от температуры имела квадратичный характер (отклонение от квадратичности в пределах 20-градусного интервала не превышало нескольких тысячных градуса).

Разрешающая способность термометра может быть повышена при использовании более сложной измерительной аппаратуры. Кварцевый термометр с несколько конструктивно видоизмененным чувствительным элементом авторы работы [20] использовали в дифференциальном калориметре для измерения отклонения температуры до $0,1$ град с разрешающей способностью $0,0001$ град. Изменение температуры регистрировалось самописцем. Использовался также кварцевый пьезоэлемент среза yx на частоте 10 Мгц. Бедарида и Гуиранд [21] также применяли кварцевый пьезоэлемент среза yx , но на более низкой частоте 5 Мгц. При помощи более сложной аппаратуры авторам удалось повысить разрешающую способность термометра до $2 \cdot 10^{-5}$ град. Кварцевые термометры, разработанные другими авторами [22—24], имеют более низкую чувствительность и не могут быть рекомендованы для прецизионной калориметрии.

В заключение можно сделать следующие выводы.

Разрешающая способность кварцевых термометров составляет $10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6}$ град, что превышает разрешающую способность, которую можно получить при использовании платинового термометра сопротивления ($10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ град).

Линейность кварцевых термометров в диапазоне температур от -40 до $+230^\circ$ С выше $0,15$ град, в то время как лучшие образцы платиновых термометров сопротивления имеют линейность не более $1,5$ град в том же интервале температур.

Месячная стабильность кварцевых термометров составляет $10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-3}$ град, что в ряде случаев превосходит лучшие образцы платиновых термометров сопротивления ($5 \cdot 10^{-3}$ град) [2]. Однако так как температурный коэффициент частоты кварцевого термометра не изменяется во времени, то путем повторного градуирования в одной реперной точке можно периодически корректировать изменение частоты датчика во времени, повышая тем самым точность измерений. Инерционность кварцевых термометров составляет несколько секунд, как и у большинства термодатчиков.

Таким образом, кварцевые термометры, не уступая по своим основным техническим характеристикам лучшим термодатчикам, имеют эксплуатационные преимущества: непосредственный цифровой отсчет температуры, точная автоматическая регистрация и обработка результатов опыта при сравнительно невысокой стоимости аппаратуры. В связи с этим метод регистрации изменения температуры, основанный на применении кварцевого термометра, находит все более широкое применение в прецизионной калориметрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микина В. Д. О погрешностях поверки калориметров. Труды институтов Комитета, вып. 63 (123), Стандартгиз, 1962.
2. Алиева Ф. З. Состояние эталонов при измерении температур в области 0—1063° С. Труды институтов Комитета, вып. 87 (147), Изд-во стандартов, 1966.
3. Данеман Н. Л., Mergner G. C. Method of applying a modern Potentiometer for Resistance thermometry, Rev. Sci. Instr., v. 39, 1968.
4. Verheyden L. J., Akkermans G. W. An application of the potentiometer method for measurements of small electrical resistances, IEEE Trans., v. IM-17, N 1, 1968.
5. Nelson D. D., Burns J. D. Potentiometric technique for measuring the resistance of resistance type temperature sensors. Instr. Contr. Syst., v. 39, N 5, 1966.
6. Шефтель И. Т. Термосопротивления. Госиздат физико-математической литературы, 1959.
7. Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. Применение полупроводниковых термосопротивлений в калориметрии. «ЖФХ», т. XXXV, вып. 5, 1961.
8. Гориштейн Б. О. О стабильности параметров терморезисторов. «Измерительная техника», 1967, № 9.
9. Coors J., van Nes, Kentie K., Dienske J. Researches on heat combustion I Method and apparatus for the accurate determination of heat of combustion. Res. Trav. Chim. Pas. — Bas., v. 66, 1947.
10. Глюкман Л. И. Производство пьезоэлектрических кварцевых резонаторов. «Энергия», 1964.
11. Голембо В. А., Гнатив Я. Н. Релаксационный кварцевый генератор. «Контрольно-измерительная техника», 1969, № 6.
12. Зайдель Х. Э., Самоковныйский Д. А. Прецизионный фотогальванометрический термометр сопротивления. «Измерительная техника», 1967, № 6.
13. By the application Engineering Group of Hewlett-Packard Ltd. Quartz thermometer, Instr. Pract., v. 19, N 10, 1965.
14. Hammond D. A. O. A linear quartz crystal temperature sensing element, 19 annual ISA conference, 12—15 oct. 1964, New-York.
15. Benjaminson A. The quartz crystal reconator and linear digital thermometer, 4 conférence annuelle de la temperature measurements soc., febr. 1965.
16. Hammond D., Benjaminson A. A linear quartz thermometer. Instr. Contr. Syst., v. 38, 1965.
17. Романовский В. Р. Кварцевые термометры с цифровым отсчетом с разрешающей способностью до 0,0001° С. «Приборы и средства автоматизации», 1966, вып. 4.
18. Smith W. L., Spenser W. J. Quartz crystal thermometer for measuring temperature deviations in the 10⁻³ to 10⁻⁵⁰ C range. Rev. Sci. Instr., v. 34, N 3, 1963.
19. Вейд В., Слутски Л. Кварцевый кристаллический термометр. «Приборы для научных исследований», 1962, т. 33, № 2.
20. Вейд В., Гарднер Д., Райни Д. Калориметр с кварцевым кристаллическим термометром. «Приборы для научных исследований», 1967, т. 38, № 5.
21. Bedarida R., Guirand G. Sull'impiego degli oscillatori a quarzo nelle misure indirette di temperatura. Alta Frequenza, v. XXXVIII, N 2, 1964.
22. Горнин И., Сартори С. Кварцевый термометр. «Приборы для научных исследований», 1962, № 8.
23. West Instr. Corp., Thermometer, Rev. Sci. Instr. № 8, v. 37, 1966.
24. Oithof W. Nauwkeurige temperatuurmeting met een kwarts kristal. Radio electronica, 1969, N 7.

Поступила в редакцию
12.11.1969 г.

II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ. УСТАНОВКИ

УДК 536.33 : 536.62

Ю. Л. ГОТЛИБ, Б. Н. ОЛЕЙНИК
вним

УСТАНОВКА ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Широкий диапазон частот электромагнитного излучения требует создания разнообразной аппаратуры для измерения лучистых потоков. Существует ряд методов, на которых основаны приемники излучения, применяемые в ультрафиолетовой [1], видимой и инфракрасной [2, 3] областях спектра. Основные физические явления, используемые в большинстве аналогичных приборов, — фотоэффект и тепловое действие света. Высокая чувствительность и быстроедействие фотоэлектрических приемников обеспечили им широкое применение при обнаружении и измерении излучения, а использование полупроводниковых охлаждаемых фотоэлементов сдвинуло длинноволновую границу их применения к сотням микрометров [4]. Однако так как каждый тип фотоэлектрических приемников работает в узком интервале длин волн, то для получения равномерной спектральной характеристики в более широком диапазоне и линейной зависимости величины сигнала от падающего потока эти приемники не пригодны.

В основе большинства приборов, служащих для точного измерения излучения и чувствительных к излучению во всем оптическом диапазоне спектра, лежит изменение температуры приемного элемента под воздействием падающего лучистого потока. Значительные успехи в создании тепловых приемников излучения, достигнутые за последнее время, связаны с развитием техники *ОКГ*.

Не останавливаясь подробно на описании конструкции многочисленных приемников (по материалам, опубликованным в печати, были составлены соответствующие обзоры [5], [6]), отметим, что большинство авторов приходят к заключению, что калориметрические приемники для измерения энергии излучения, благодаря таким свойствам, как неселективность в широком участке спектра, линейность зависимости выходного сигнала от падающего потока и возможность надежной градуировки электрическим способом, имеют значительное преимущество перед остальными. Простейшим приемником этого типа является калориметр с приемным элементом в виде диска, на котором укреплены термомпары (измеряемая энергия от 10^{-2} до 10 дж). В качестве приемного элемента может быть использована пластина, образованная плотной намоткой из тонкой проволоки, где мерой поглощен-

ной энергии служит изменение сопротивления проволоки. Однако значительно чаще для улучшения спектральных характеристик приемника его форму приближают к форме абсолютно черного тела, исполняя калориметр в виде конуса или полости, образованной намоткой из проволоки (измеряемая энергия от 10^{-2} до 10 дж). Для измерения излучения больших уровней применяют калориметры с проточной жидкостью [7] (измеряемая мощность до 1 кВт), либо используют приемники, основанные на других методах: пондеромоторный (до 500 дж) и поляризационный—нелинейная зависимость поляризации кристаллов от падающего излучения (до 5 Мвт).

Что касается погрешности измерения с помощью различных приемников, то в большинстве работ она либо вообще не указывается, либо оценивается в $15-20\%$.

Среди прецизионной аппаратуры следует отметить калориметры НФЛ (Англия) [8], ВНИИФТРИ [9], НБС (США) [10] и электротехнической лаборатории в Токио [11].

Калориметр НФЛ [8], предназначенный для градуирования аналогичных приборов, представляет собой графитовый конус, на который навита медная проволока для электрического градуирования. Подъем температуры приемника измеряется медно-константановыми термопарами. Конус с помощью теплоизоляционной опоры укреплен в системе защитных кожухов. По мнению автора, такой способ термостатирования вполне заменяет второй, компенсационный конус.

В работе перечислены характерные для калориметров данного типа основные погрешности; численные значения последних приведены для конкретного приемника НФЛ. Автор рассматривает несколько источников ошибок в показаниях калориметра. Во-первых, часть поступающей в конус энергии излучается обратно в среду, тогда как при электрическом градуировании предполагается ее полное поглощение. Обратное отражение падающего излучения для конуса с углом при вершине $\theta = 42^\circ$ было подсчитано теоретически, согласно [12], и определено экспериментально. Выяснено, что при условии попадания на плоскую часть приемника (при вершине конуса) менее 4% общей энергии, обратно в среду отражается примерно 3% всего потока. Во-вторых, в калориметрах аналогичного типа отсчет показаний термометра можно производить только после того, как температурное поле калориметра станет равномерным. Лучистый поток, падая на различные участки внутренней поверхности конуса, создает определенное начальное распределение температуры вдоль приемника. Разнообразие начальных распределений приводит к различию тепловых потерь за время выравнивания температурного поля. Как показал приближенный расчет, максимальная погрешность измерений, связанная с потерей тепла в среду, составляет $3,6\%$. В-третьих, при электрическом градуировании не вся выделившаяся энергия попадает в конус, часть ее теряется теплоотдачей в окружающую



Рис. 1. Установка для измерения энергии излучения: 1 и 2 — соответственно балластный и измерительный приемники; 3 — оптическая часть; 4 — источник излучения — лампа КИМ-10-90.

среду. Оценивая возникающую при этом погрешность в 0,5%, автор предлагает некоторые конструктивные пути для ее уменьшения. Погрешность электрического градуирования не указана. Предложено свести ее к минимуму, применяя образцовые приборы. По оценке автора, общая погрешность измерений на приборе составляет менее 4%.

Во ВНИИФТРИ в качестве прецизионного прибора для измерения излучения ОКГ от 0,01 до 10 дж также применяется калориметр с конусным приемником энергии [9], работающий в интервале 0,4—4 мкм. Он представляет собой медный конус, внутри которого находится нихромовая проволока для электрического градуирования. Исследовались погрешности измерения для импульсов миллисекундной длительности, обусловленные неэквивалентностью действий световой и электрической мощностей, нечернотой приемника, пропусканием входного сапфирового окна прибора. Суммарная погрешность оценивается в 8%.

Созданный в НБС (США) калориметр Джиннигса с жидким поглощающим элементом имеет погрешность порядка 2% [10]. В качестве приемного элемента использована ячейка, заполненная раствором CuSO_4 и поглощающая 99,9% излучения на длине волны 0,69 мкм. Ячейка находится внутри массивного латунного блока, подъем ее температуры измеряется термомпарами. Приемник градуируется электрическим методом

с помощью специального нагревателя, или же градуировочная кривая рассчитывается теоретически, исходя из известных габаритов приемника и теплоемкостей составляющих его элементов. Погрешность градуирования составляет 1%. С помощью калориметра могут быть измерены энергии от 0,01 до 30 дж.

Особую группу калориметрических измерителей представляют приемники с использованием элементов микрокалориметра типа Кальве. В работе [11] описан калориметр, где поглощающим элементом служит зачерненный алюминиевый диск со встроенным нагревателем. Подъем температуры фиксируется напыленным на диск термоэлементом. Сигнал с термоэлемента после усиления управляет звеном обратной связи — охлаждающим элементом Пельтье. Таким образом, между массивным кожухом и приемным элементом поддерживается равенство температур с погрешностью не более 10^{-5} град. Ток охлаждения элемента Пельтье пропорционален поглощенной энергии. Неисключенная часть систематической погрешности измерения оценивается в 0,32% и складывается из погрешностей, обусловленных: неэквивалентностью процессов измерения и градуирования (0,1%); неравномерностью поглощения энергии приемным диском в зависимости от места попадания излучения (0,2%); нелинейностью зависимости выходного сигнала от мощности падающего импульса (0,2%); температурной нестабильностью оболочки (0,03%); погрешностью измерения электрической энергии (0,1%). Общая погрешность измерений составляет 0,5%.

В последние годы ведутся работы по созданию абсолютных приемников излучения с целью применения их для воспроизведения световых единиц [13]. Сравнение используемых в фотометрии радиометров различных лабораторий обнаружило расхождение показаний не более чем на 3% на длинах волн до 5 мкм [14]. Использование первичного эталона в виде полного излучателя обеспечивает более высокую согласованность данных (1,3%) различных лабораторий, однако вопрос о замене эталонного источника эталонным приемником еще не решен [13].

В настоящее время ведутся работы по созданию прецизионной аппаратуры для измерения энергии излучения. Однако, несмотря на то, что точность измерения с помощью отдельных приборов представляется довольно высокой, сравнение различных приемников показало расхождение результатов, превышающее погрешности каждого метода в отдельности [5, 6]. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего исследования прецизионных приемников излучения.

Очевидно, что в этой области необходимо метрологическое обслуживание, основной целью которого явилось бы обеспечение в стране единства измерений и повышение их точности, а также возможность надежной градуировки рабочих приборов.

Наряду с исследованиями, широко поставленными во ВНИИФТРИ, во ВНИИМ в ходе решения этой задачи создана уста-

новка для измерения энергии излучения с длиной волны до $5,5 \text{ мкм}$ (рис. 1). Погрешность составляет $1,1\%$ при измерении энергии от $0,1$ до 10 дж и 5% для $0,01$ — $0,1 \text{ дж}$. Приемник излучения — калориметр с болометрическим приемным элементом — градуируется электрическим способом на специальном стенде. Сопротивление приемника измеряется мостом. С помощью оптической схемы лучистый поток от источника можно направлять попеременно в образцовый или градуируемый приемник, а также делить его на две части светоделительной пластиной. Кроме этого, имеется возможность выделить отдельные спектральные участки излучения.

Источниками излучения при измерениях служили лампы накаливания СИШ $6,5 \times 50$ с сапфировым окном и кварцево-иодная лампа КИМ $10-90$, отличающаяся стабильностью светового потока [15].

Приемник излучения

Основной частью калориметра (рис. 2) является болометрический элемент, представляющий собой модель абсолютно черного тела в виде полости яйцевидной формы 1, образованной двенадцати-

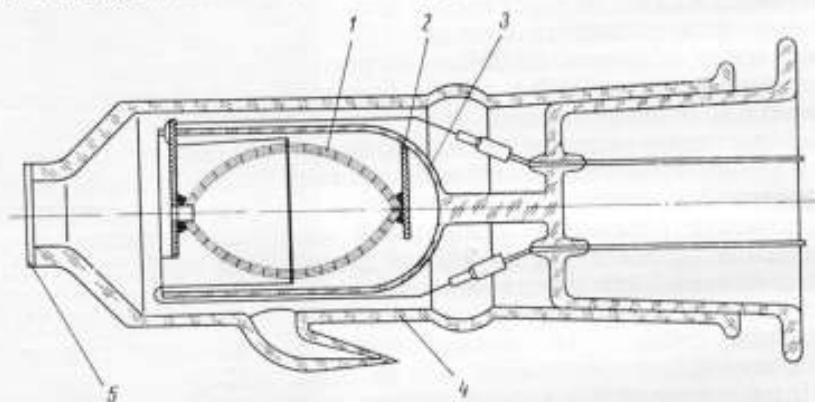


Рис. 2. Калориметр:

1 — полость; 2 — слюдяная пластина; 3 — стакан; 4 — колба; 5 — пластина из сапфира.

тислойной намоткой из изолированной медной проволоки диаметром $0,08 \text{ мм}$ и общим сопротивлением 1000 ом (при температуре 20° C). Входное отверстие полости имеет диаметр 3 мм . Болометрический элемент с помощью слюдяных пластин 2 устанавливается в стакан 3 с посеребренными стенками, помещенный в колбу 4. Входное отверстие колбы закрыто пластиной из сапфира 5, припаянной к торцевой части колбы.

Принцип работы прибора состоит в том, что изменение сопротивления проволоки ΔR пропорционально поглощенной энергии и не зависит от характера ее распределения внутри приемника [16].

Измерительная схема и электрическое градуирование калориметра

Сопротивление болометрического элемента калориметра измеряется по мостовой схеме (рис. 3).

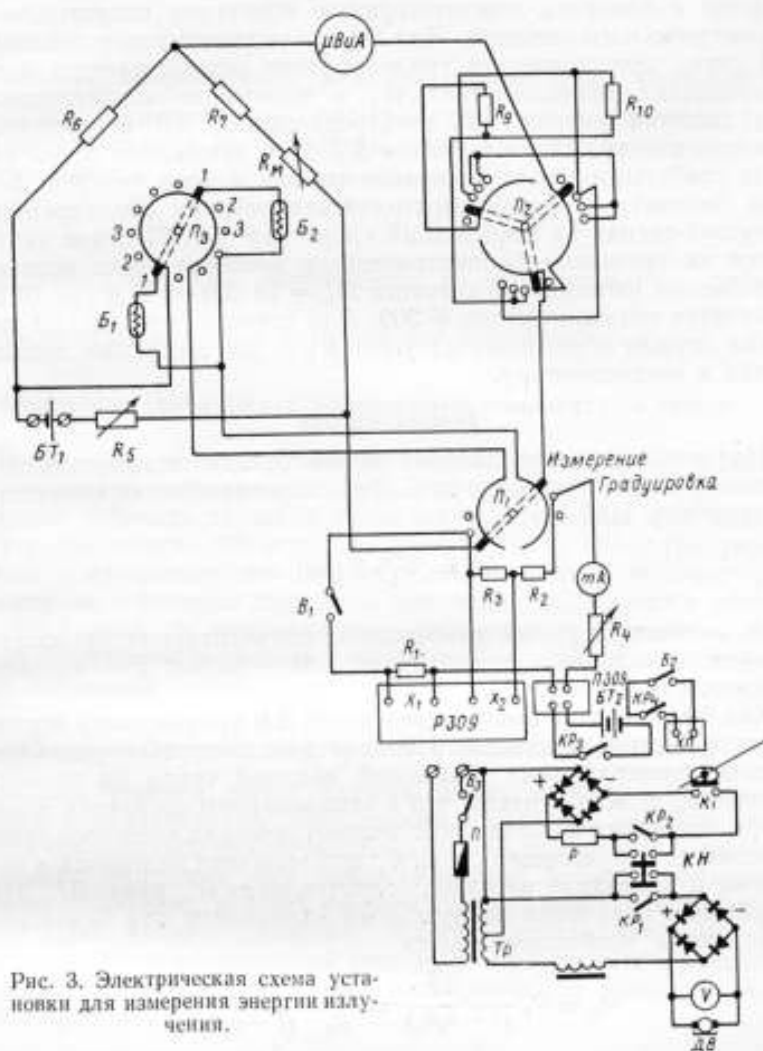


Рис. 3. Электрическая схема установки для измерения энергии излучения.

Плечи моста постоянного тока состоят из двух болометров — измерительного и балластного (B_1 и B_2) с равными начальными сопротивлениями приемных элементов, образцовых катушек сопротивления R_6 и R_7 (по 1000 ом каждая) и пятидесятичного магазина сопротивления R_n . В измерительной диагонали моста уста-

новлен микровольтнаноамперметр типа Р325. Чувствительность моста по напряжению составляет 1 мВ/ом при напряжении питания моста 4 в.

Для градуирования калориметра абсолютным методом на приемник излучения необходимо подать определенную электрическую энергию и измерить соответствующее изменение сопротивления болометрического элемента. Для этой цели смонтирован специальный стенд. Электрическое градуирование осуществляется после установления переключателя Π_1 в положение «градуировка». При нажатии кнопки $КН$ электродвигатель $ДВ$ поворачивает кулачок, связанный с контактом $К_1$. При замыкании этого контакта срабатывает реле P , подключающее к цепи батарею $БТ_2$, и на болометр подается электрическая энергия. Одновременно поступает сигнал на печатающий хронограф $ХП$. Падение напряжения на проволоке болометрического элемента через делитель напряжения (образцовые катушки $R_2 = 10\ 000\ \text{ом}$ и $R_3 = 10\ \text{ом}$) измеряется потенциометром $P\ 309$. Для точного определения тока в цепи служит образцовая катушка $R_1 = 100\ \text{ом}$, также подключенная к потенциометру.

Теория метода

При поглощении проволокой болометрического элемента определенного количества энергии E (дж) сопротивление ее изменяется на величину [16]

$$\Delta R = \frac{\alpha_t R_0}{Mc} E \text{ (ом)}, \quad (1)$$

где α_t — температурный коэффициент сопротивления проволоки; R_0 — ее начальное сопротивление; M — масса; c — удельная теплоемкость проволоки.

Как было сказано выше, определение ΔR производится мостом. Наличие в схеме балластного болометра значительно уменьшает влияние температурных изменений внешней среды на точность измерения. Можно считать, что в стационарном состоянии температуры приемного и балластного болометрических элементов равны температуре окружающей среды ϑ_c ; при этом мост находится в равновесии и показание магазина сопротивления R_m равно 0*. При воздействии излучения на приемный калориметр для балансирования моста необходимо иметь

$$R_m = R_0 \frac{\alpha_t \Delta \bar{\vartheta}}{(1 + \alpha_t \vartheta_c)} = \frac{R_0}{R_0} \cdot \frac{\Delta R}{(1 + \alpha_t \vartheta_c)}, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{\vartheta}$ — изменение средней температуры болометра под воздействием поглощенной энергии.

* Реальные значения R_m могут несколько отличаться от нуля вследствие незначительной разницы в сопротивлениях приемного и балластного болометров.

Подставив формулу (2) в (1), получим величину поглощенной энергии равна

$$E = kR_m, \quad (3)$$

где

$$k = \frac{Mc(1 + \alpha_t \theta_c)}{R_0 \alpha_t}. \quad (4)$$

Значение коэффициента $k = \frac{E}{R_m}$ определяется экспериментально во время электрического градуирования калоримера; при этом выделяющаяся на болометрическом элементе электрическая энергия равна

$$E_{эл} = U_2 \left(\frac{R_2 + R_3}{R_2} \right) \left(\frac{U_1 R_3 - U_2 R_1}{R_1 R_3} \right) \tau, \quad (5)$$

где U_1, U_2 — падение напряжения на катушках; τ — время градуирования.

Рассмотрим основные методические поправки.

Поправка, связанная с колебаниями температуры среды

Из формулы (4) видно, что значение коэффициента k зависит от температуры окружающей среды θ_c .

Чтобы избежать введения поправки на изменение этой температуры, необходимо обеспечить ее постоянство во время градуировочного и измерительного опытов. Если колебания температуры термостатов, в которые помещены приемники, находятся в пределах $\pm 0,1$ град, то погрешностью, связанной с изменением θ_c , можно пренебречь (величина k изменится на несколько тысячных долей процента).

Поправка на нечерноту приемной полости калориметра

Степень черноты любой полости можно оценить путем приведения к равновеликим сферическим поверхностям. При этом должно соблюдаться равенство поверхностей полостей и площадей отверстий. Учитывая, что болометрический элемент образован витками проволоки, полость считаем «гофрированной» с углом φ . Пусть через входное отверстие полости прошло излучение E . Определить долю поглощенной энергии E в результате отражений от диффузно отражающих стенок изотермической полости можно по формуле [17]

$$E = E' \left[1 - \rho_\varphi \frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{1}{1 - \rho_\varphi \frac{s_2}{s_2}} \right], \quad (6)$$

где s_1, s_2, s_3 — площади отверстия, равновеликой сферы и поверхности полости соответственно; ρ_φ — коэффициент отражения от стенок «гофрированной» полости.

С учетом формулы (6) эффективную излучательную способность полости $\epsilon_{\text{эфф}} = \frac{E}{E'}$ запишем

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \frac{1 - \rho_{\varphi}}{1 - \rho_{\varphi} r}, \quad (7)$$

где $r = \frac{s_2}{s_1}$.

Коэффициент отражения ρ_{φ} связан с коэффициентом отражения ρ от гладкой поверхности соотношением [17]

$$\rho_{\varphi} = 1 - \rho \frac{180}{2\varphi}.$$

Исходя из конкретных размеров и материала болометра ($r = 0,996$; $\rho = 0,9$; $\varphi = 30^\circ$), получим $\epsilon_{\text{эфф}} = 0,999$.

Из приведенного расчета видно, что приемная полость по своим свойствам весьма близка к абсолютно черному телу: она поглощает 99,9% попавшего в нее излучения. Соответствующая поправка Q_e равна 0,1%.

Поправка на неполноту попадания лучистой энергии в полость приемника

При юстировке оптической схемы болометр B необходимо расположить таким образом, чтобы фокус F линзы L (рис. 4) находился в плоскости входного отверстия калориметра. Расстояние

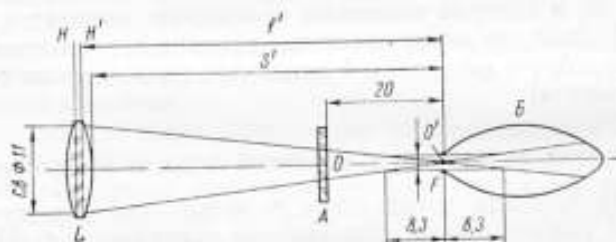


Рис. 4. К расчету неполноты попадания излучения в калориметр.

от окна A стакана до входного отверстия болометрического элемента ($00'$) при сборке калориметра выдерживается с погрешностью 2—3 мм. Можно определить, что взаимное смещение отверстия болометра и фокальной плоскости линзы составляет 8,3 мм без срезания пучка краями приемной полости. Таким образом, указанная погрешность сборки калориметра (± 3 мм) допустима и не вызовет уменьшение точности при измерении энергии излучения.

Необходимо также учесть, что изменение показателя преломления линзы, связанное с переходом от одной длины волны света

к другой, может привести к изменению положения изображения на величину [18]

$$\Delta s' = -\frac{f'}{v}, \quad (8)$$

где f' — фокусное расстояние линзы; v — коэффициент дисперсии линзы (число Аббе).

Для флюоритовой линзы с фокусным расстоянием $f' = 61$ мм и коэффициентом дисперсии $v = 10,5$ * величина хроматизма положения $\Delta s'$ равна 5,8 мм.

Сравнивая $\Delta s'$ с величиной допустимого перемещения калориметра вдоль оси без срезания пучка (8,3 мм), видим, что излучение полностью попадает в приемник.

Поправка на обратное отражение лучистой энергии в среде от входного окна калориметра

При падении естественного луча на сапфировое окно болометра коэффициент отражения равен

$$\rho = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_2)} + \frac{\text{tg}^2(\varphi_1 - \varphi_2)}{\text{tg}^2(\varphi_1 + \varphi_2)} \right], \quad (9)$$

где φ_1 и φ_2 — углы падения и преломления соответственно. Для значений $\varphi_1 = 5^\circ$ и показателя преломления сапфира $n = 1,77$ имеем $\rho = 0,078$. Учитывая, что отражение в окне происходит дважды, можно сказать, что обратно в среду отражается 15,6% падающего лучистого потока.

Измерения, проведенные для реальной сапфировой пластины, показали, что пропускание ее в видимой области спектра равномерно и составляет 80%; отраженная часть потока для белого света равна 16%. Таким образом, поправка на поглощенную и отраженную части потока Q_n составляет 20% в видимой части спектра.

Поправка на теплообмен болометрического элемента с внешней средой

Как видно из уравнений (1)—(3), измеряемая калориметром энергия E пропорциональна изменению средней температуры болометрического элемента $\Delta \bar{\theta}$. Снижение средней температуры болометра на величину δ ($\Delta \bar{\theta}$) за счет теплообмена с внешней средой, происходящего во время подачи энергии, вызовет систематическую погрешность измерения, которую необходимо оценить. С этой целью была поставлена следующая задача. Неограниченная пластина (рис. 5) толщиной B находится в среде с постоянной температурой $\theta_c = 0$. Начальная температура пластины θ_0 по

* Оптические характеристики материалов взяты из работы [19].

всему объему совпадает с температурой среды. В момент времени $\tau = 0$ на одну из поверхностей пластины падает тепловой поток

$$q = q_0 f(\tau),$$

где $f(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 < \tau < \tau_n \\ 0 & \text{при } \tau \geq \tau_n \end{cases}$ — единичная функция; τ_n — время импульса.

На противоположной поверхности пластины теплообмен происходит в соответствии с законом Ньютона. Требуется найти распре-

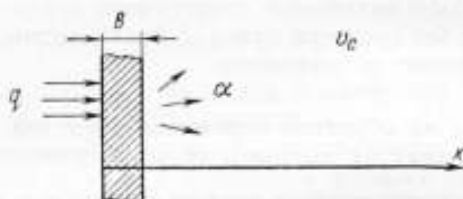


Рис. 5. К расчету поправки на теплообмен с внешней средой.

деление температуры $\theta(x, \tau)$ по толщине пластины (x — координата).

Задача была решена операционным методом [20—22]. Распределение температуры по толщине пластины получено в виде:

$$\begin{aligned} \theta(\rho, \tau) = & A_0 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{q_0}{\lambda H} \left[\cos \mu_n (1 - \rho) + \frac{\text{Bi}}{\mu_n} \sin \mu_n \times \right. \\ & \times (1 - \rho) \left. \right] e^{-\frac{\mu_n^2 \sigma \tau}{B^2}} - \sigma (\tau - \tau_n) \left\{ A_0 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{q_0}{\lambda H} \left[\cos \mu_n (1 - \rho) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\text{Bi}}{\mu_n} \sin \mu_n (1 - \rho) \right] e^{-\frac{\mu_n^2 \sigma (\tau - \tau_n)}{\sigma^2}} \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\sigma (\tau - \tau_n) = \begin{cases} 1 & \text{при } \tau > \tau_n \\ 0 & \text{при } \tau < \tau_n \end{cases}$;

$$A_n = \frac{q_0}{\lambda H} [1 + \text{Bi} (1 - \rho)]; \quad H = \frac{a}{\lambda}; \quad \text{Bi} = \frac{a}{\lambda} B; \quad \rho = \frac{x}{B};$$

$$\mu_n^2 = -\frac{s_n}{a} B^2;$$

s_n — корни уравнения $\text{ctg} \mu_n = \frac{1}{\text{Bi}} \mu_n$; λ и a — теплопроводность и температуропроводность материала пластины; α — коэффициент теплообмена.

При малых значениях критерия Bi ($Bi < 0,1$) уравнение (10) для $\tau > \tau_n$ можно записать

$$\theta_1(\rho, \tau) = -\frac{q_0}{\lambda H} [1 + Bi(1 - \rho)] \left[e^{-\frac{Bi \sigma \tau}{B^2}} - e^{-\frac{Bi a (\tau - \tau_n)}{B^2}} \right], \quad (11)$$

а для отрезка времени $\tau < \tau_n$ распределение температуры по пластине будет

$$\theta_2(\rho, \tau) = \frac{q_0}{\lambda H} [1 + Bi(1 - \rho)] \left[1 - e^{-\frac{Bi \sigma \tau}{B^2}} \right]. \quad (12)$$

Как видно из уравнений (11) и (12), температура принимает максимальные значения θ'_{max} и θ''_{max} на поверхностях пластины ($\rho = 0$ и $\rho = 1$) в момент окончания импульса $\tau = \tau_n$

$$\theta'_{max}(0, \tau_n) = \frac{q_0}{\lambda H} (1 + Bi) \left(1 - e^{-\frac{Bi \sigma \tau_n}{B^2}} \right); \quad (13)$$

$$\theta''_{max}(1, \tau_n) = \frac{q_0}{\lambda H} \left(1 - e^{-\frac{Bi \sigma \tau_n}{B^2}} \right). \quad (14)$$

Из формул (13) и (14) следует, что

$$\frac{\theta'_{max}}{\theta''_{max}} = 1 + Bi. \quad (15)$$

Средняя температура пластины при $Bi \rightarrow 0$ для $\tau > \tau_n$ будет

$$\bar{\theta}_1(\tau) = \int_0^1 \theta_1(\rho, \tau) d\rho = -\frac{q_0}{\alpha} \left(1 + \frac{Bi}{2} \right) \left(e^{-\frac{Bi \sigma \tau}{B^2}} - e^{-\frac{Bi a (\tau - \tau_n)}{B^2}} \right), \quad (16)$$

а для $\tau \leq \tau_n$

$$\bar{\theta}_2(\tau) = \int_0^1 \theta_2(\rho, \tau) d\rho = \frac{q_0}{\alpha} \left(1 + \frac{Bi}{2} \right) \left(1 - e^{-\frac{Bi \sigma \tau}{B^2}} \right). \quad (17)$$

Как видно из выражений (16) и (17), для устранения влияния среды на температуру приемника необходимо уменьшить значение критерия Bi . Для рассматриваемой конструкции калориметра $Bi = 4 \cdot 10^{-6}$ (вычисления производились при следующих значениях величин: $\alpha = 2 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $\lambda = 480 \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$; $B = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}$). В этом случае влиянием теплообмена можно пренебречь.

Исходя из полученных выражений, вычислим темп охлаждения пластины

$$m = \frac{Bi a}{B^2} = \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 2,06 \cdot 10^4}{(0,96 \cdot 10^{-3})^2} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

Согласно формулам (16) и (17), были вычислены величины $t = \frac{\bar{\theta}}{q_0/a}$ для импульсов различных длительностей ($\tau_n = 0,001$ сек; $\tau_n = 20$ сек; $\tau_n = 300$ сек). Как видно из табл. 1, в течение 1 сек после окончания импульса температура болометра меняется весьма незначительно. Если после окончания подачи энергии в калориметр во время его электрического градуирования до момента измерения сопротивления приемного эле-

Таблица 1

τ , сек	τ_n , сек	t
0	0,001	0
0,001		$9,01 \cdot 10^{-7}$
0,1		$9,01 \cdot 10^{-7}$
1		$9,01 \cdot 10^{-7}$
5		$9,01 \cdot 10^{-7}$
10		$8,94 \cdot 10^{-7}$
10	20	$8,96 \cdot 10^{-2}$
20		$17,84 \cdot 10^{-2}$
20,1		$17,84 \cdot 10^{-2}$
20,5		$17,83 \cdot 10^{-2}$
21		$17,82 \cdot 10^{-2}$
30		$17,68 \cdot 10^{-2}$
40		$17,52 \cdot 10^{-2}$
10	300	$8,61 \cdot 10^{-2}$
200		$16,47 \cdot 10^{-2}$
300		$23,66 \cdot 10^{-2}$
300,1		$23,66 \cdot 10^{-2}$
300,5		$23,65 \cdot 10^{-2}$
301		$23,64 \cdot 10^{-2}$
305		$23,56 \cdot 10^{-2}$
350		$22,62 \cdot 10^{-2}$
400	$21,63 \cdot 10^{-2}$	

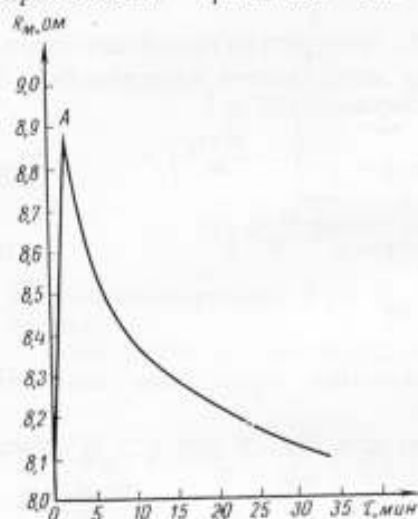


Рис. 6. Кривая изменения сопротивления болометрического элемента под воздействием излучения.

мента проходит 0,1—0,5 сек, то средняя температура его за это время практически не меняется (при градуировании $\tau_n \approx 20$ сек).

Экспериментальные данные

В табл. 2 приведены результаты электрического градуирования калориметра. Кривая, изображенная на рис. 6, характеризует изменение сопротивления болометра под воздействием излучения от лампы КИМ 10—90, действующего в течение 2 мин. По оси ординат отложены показания моста R_m , по оси абсцисс — время τ . Точка А соответствует моменту выключения лампы.

Для определения тепловых характеристик приемника был найден темп его охлаждения m . С этой целью на основании формулы (2) записано изменение температуры болометра под воздействием поглощенной энергии

$$\Delta \bar{\theta} = k' \Delta R_m, \quad (18)$$

где $\Delta R_m = R_m - R_{m_0}$; $k' = k/Mc$.

Таблица 2

Показания потенциометра, $\text{в} \cdot 10^3$		Энергия, выделенная в калориметре $\text{дж} \cdot 10^3$	Изменение показаний моста за время опыта, ом	Среднее значение коэффициента k , $\text{дж} / \text{ом}$	$(k_1 - k) \cdot 10^3$	$(k_1 - k)^2 \cdot 10^6$
U_1	U_2					
480,90	4,58	315,7	0,201	1,571	-1	1
480,85	4,58	312,7	0,199	1,571	-1	1
480,80	4,58	332,8	0,212	1,570	-2	4
480,89	4,58	335,1	0,213	1,573	1	1
480,94	4,58	336,7	0,214	1,573	1	1
480,97	4,58	323,9	0,206	1,573	1	1
474,77	4,53	316,6	0,200	1,575	3	9
475,28	4,51	320,9	0,204	1,573	1	1
475,38	4,51	327,9	0,209	1,569	-3	9

Согласно [23], темп охлаждения

$$m = \frac{\ln \bar{\theta}_1 - \ln \bar{\theta}_2}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (19)$$

где τ_1 и τ_2 — моменты времени, соответствующие значениям температуры $\bar{\theta}_1$ и $\bar{\theta}_2$. С учетом уравнения (18), формула (19) примет вид

$$m = \frac{\ln \Delta R_{M1} - \ln \Delta R_{M2}}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (20)$$

На рис. 7 построена в полулогарифмических координатах кривая охлаждения калориметра после выключения лампы СИШ, действовавшей в течение 4 μ ; по оси ординат отложено значение $\ln (R_M - R_{M_0})$ (R_{M_0} — показания моста до включения лампы, когда температура болометра равна температуре среды). Значение темпа охлаждения определяется как тангенс угла наклона кривой

$$m = \operatorname{tg} \beta = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}.$$

Согласно теореме Кондратьева [23], такому темпу охлаждения соответствует коэффициент теплообмена

$$\alpha = \frac{mC}{s_n \psi} = \frac{0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,73}{1,71 \cdot 10^{-2}} \approx 2 \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}},$$

где s_n — площадь поверхности болометрического элемента; C — его теплоемкость; ψ — критерий неравномерности температурного поля болометрического элемента (принимается $\psi = 1$).

Таблица 3

Изменение показаний моста под воздействием излучения, ом	$(\Delta R_{M1} - \Delta \bar{R}_M)$, ом	$(\Delta R_{M1} - \Delta \bar{R}_M)^2 \cdot 10^6$
0,210	+0,0024	576
0,211	+0,0034	1 156
0,210	+0,0024	576
0,200	-0,0076	5 776
0,211	+0,0034	1 156
0,210	+0,0024	576
0,197	-0,0106	11 236
0,210	+0,0024	576
0,209	+0,0014	196

В табл. 3 приведены результаты измерения сопротивления болометра при включении лампы КИМ 10—90 на 30 сек. Здесь $\Delta \bar{R}_M$ — среднее значение показаний ΔR_{M_i} по результатам опытов; $\Delta \bar{R}_M = 0,2076$ ом.

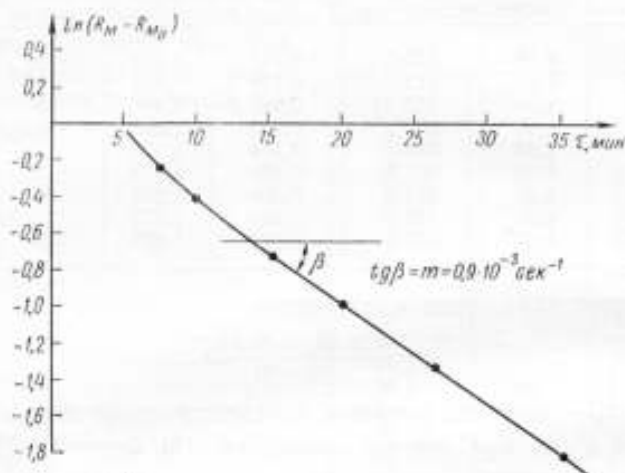


Рис. 7. К расчету темпа охлаждения калориметра.

Обработка результатов измерений

Как уже указывалось, значение измеряемой энергии определяется выражением (3)

$$E = kR_M.$$

Погрешность этого значения складывается из случайных погрешностей s_E , вызывающих рассеивание наблюдений при измерении величин R_M и k , и неисключенного остатка систематической погрешности s_0 . Результирующая погрешность вычисляется по формуле

$$\Delta = t_q s_E + s_0, \quad (21)$$

где t_q — q -процентный коэффициент распределения Стьюдента, зависящий от числа наблюдений n_R и n_k и выбранной доверительной вероятности $\alpha^* = 1 - q$.

В качестве характеристики случайной погрешности принимается оценка s_E среднеквадратического отклонения величины E от своего математического ожидания, которая в случае нормального распределения значений R_M и k вычисляется по формуле [24]

$$s_E = \sqrt{\frac{1}{E^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial R_M} \right)^2 \frac{s_R^2}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^2 \frac{s_k^2}{k} \right]} = 0,21\%, \quad (22)$$

где $s_{\bar{R}, \bar{k}}$ — оценка стандартных отклонений среднеарифметических \bar{R}_M и \bar{k} рядов наблюдений с числами опытов $n_R = n_k = 9$ и отдельными измеренными значениями R_{M_i}, k_i

$$\frac{s_{\bar{R}}}{\bar{R}_M} = \frac{1}{\bar{R}_M} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{M_i} - \bar{R}_M)^2}{n_R (n_R - 1)}} = 0,20\%; \quad (23)$$

$$\frac{s_{\bar{k}}}{\bar{k}} = \frac{1}{\bar{k}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n'} (k_i - \bar{k})^2}{n_k (n_k - 1)}} = 0,07\%. \quad (24)$$

Проверка гипотезы о нормальном распределении результатов измерений подтвердила, что группы данных R_M и k являются выборками из нормальных совокупностей, и в них отсутствуют ошибки. Следовательно, при обработке результатов можно применять выборочный метод.

Неисключенный остаток систематической погрешности результата представляет собой композицию нескольких равномерно распределенных составляющих θ_i со стандартным отклонением $s_{\theta_i} = \sqrt{\frac{\theta_i^2}{3}}$ [24]. Композицию распределения неисключенного остатка можно считать асимптотически нормальной [24] с оценкой стандартного отклонения

$$s_{\theta} = \sqrt{\frac{1}{3} (\theta_{E_{эл}}^2 + \theta_e^2 + \theta_{\lambda}^2 + \theta_R^2)}, \quad (25)$$

где $\theta_{E_{эл}}$ — предельная погрешность измерения энергии при электрическом градуировании; θ_e — предельная погрешность определения степени черноты болометрического элемента; θ_{λ} — предельная погрешность определения пропускания окна болометра; θ_R — предельная погрешность округления при снятии показаний моста.

Результат измерения энергии, выделяющейся в приемнике при электрическом градуировании (5), может иметь отклонения в пределах неисключенного остатка систематической погрешности

$$\theta_{E_{эл}} = \sqrt{\frac{1}{E^2} \left[\left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial U_1} \Delta U_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial U_2} \Delta U_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial R_1} \Delta R_1 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial R_2} \Delta R_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial R_3} \Delta R_3 \right)^2 + \left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial \tau} \Delta \tau \right)^2 \right]}, \quad (26)$$

где $\Delta U_1, \Delta U_2$ — погрешности измерения величин U_1, U_2 . На практике обычно заданы предельные относительные погрешности $\delta U_1 = \Delta U_1 / U_1, \delta U_2 = \Delta U_2 / U_2$. При вычислении значений $\delta U_1 = 0,08\%$ и $\delta U_2 = 0,01\%$ учитывалось, что при градуировании calorиметра под воздействием выделяющейся энергии меняется

сопротивление проволоки болометрического элемента и, следовательно, проходящий в цепи ток. Влияние этого изменения на показания потенциометра, с помощью которого измерены U_1 и U_2 , выразилось в появлении указанных погрешностей.

Катушки сопротивления R_1 , R_2 , R_3 были поверены с погрешностью $\delta R = 0,001\%$ [25]. Время градуирования $\tau \approx 15$ сек при питании хронографа от сети измерено с погрешностью $\delta\tau = 0,07\%$ (по результатам поверки ВНИИМ). Подставив в формулу (26) соответствующие значения, получим $\theta_{E_{3,3}} = 0,07\%$.

Поправка на нечерноту приемной полости калориметра (формула (7) может иметь погрешность

$$\theta_{\varepsilon} = \sqrt{\frac{1}{E^2} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{эфф}}}{\partial r} \Delta r \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{эфф}}}{\partial \rho_{\text{ф}}} \Delta \rho_{\text{ф}} \right)^2 \right]}, \quad (27)$$

где Δr — предельная погрешность определения отношения площадей s_3/s_2 ; $\Delta \rho_{\text{ф}}$ — предельная погрешность определения коэффициента отражения $\rho_{\text{ф}}$.

Считая относительные погрешности $\delta \rho_{\text{ф}} = 50\%$ и $\delta r = 0,1\%$ (при определении площадей s_2 и s_3 с погрешностью 10%), имеем из (27) $\theta_{\varepsilon} = 0,1\%$.

Измерение пропускания сапфирового окна болометра на спектрофотометре осуществлено с погрешностью $\theta_{\lambda} = 1\%$.

Предельная погрешность округления при снятии показаний моста составляет не более половины деления шкалы показывающего прибора, или $0,0005$ ом. Как видно из табл. 2, изменение показаний моста ΔR_m , соответствующее выделившейся энергии E , имеет величину порядка $0,2$ ом. Таким образом, $\theta_R = 0,25\%$.

Согласно формуле (25), среднеквадратическое отклонение композиции неисключенного остатка систематической погрешности

$$s_{\theta} = \sqrt{\frac{1}{3} (0,07^2 + 0,10^2 + 1,00^2 + 0,25^2)} = 0,58\%.$$

Результирующую погрешность Δ можно определить по формуле (21), считая $t_q = 2,3$ (значение q -процентного коэффициента распределения Стьюдента для числа опытов $n_{R, \lambda} = 9$ и доверительной вероятности $\alpha^* = 0,95$). Следовательно, $\Delta = 2,3 \cdot 0,21 + 0,58 = 1,1\%$.

Сложение случайных и неисключенных систематических погрешностей, выполненное любым другим методом, дает более низкое значение Δ .

При измерении на установке энергии излучения от 0,1 до 0,01 дж погрешность существенно возрастает из-за увеличения неисключенной части систематической погрешности θ_R , связанной с измерением сопротивления болометра мостом (остальные составляющие погрешности будут пренебрежимо малы по сравнению с этой величиной). Погрешность Δ при измерении в указанном диапазоне будет порядка 5%.

Таким образом, разработанная установка имеет следующие характеристики: диапазон измеряемых энергий — от 0,01 до 10 дж; погрешность измерения — 1,1% для энергии 0,1—10 дж и 5% для энергии 0,01—0,1 дж.

Установка может быть использована для измерения энергии излучения в указанном диапазоне, а также для градуирования рабочих приемников, предназначенных для измерения энергии излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейер А., Зейтц Э. Ультрафиолетовое излучение. ИИЛ, 1952.
2. Тепловые приемники излучения. Труды I Всесоюзного симпозиума 21—25 окт. 1966, Киев, «Наукова думка», 1967.
3. Джемисон Дж., Мак-Фи Р. Х., Пласс Дж., Грубе Р. Г., Ричардс Р. Дж. Физика и техника инфракрасного излучения. «Советское радио», 1965.
4. Smith R. A. Detectors for ultraviolet, visible and infra-red radiation. *Appl. Optics*, 1965, 4, N 6.
5. Кубарев А. В., Ивлев Е. И., Морозов Б. Н., Обухов А. С. Состояние метрологии и техники измерений энергетических параметров оптических квантовых генераторов. Труды метрологических институтов СССР, вып. 90 (150), Изд-во стандартов, 1967.
6. Birnbaum G., Birnbaum M. Measurement of laser energy and power. *Proc. IEEE*, 1967, 55, N 6.
7. Kellock H. A. A calorimeter for infra-red laser power measurement. *J. of Scient. Instrum.*, 1969, 2, N 4.
8. Edwards I. G. An accurate carbon cone calorimeter for pulsed lasers. *J. of Scient. Instrum.*, 1967, 44, N 10.
9. Кубарев А. В., Обухов А. С. Аппаратура для измерения основных параметров оптических квантовых генераторов. «Измерительная техника», 1967, № 11.
10. Lennings D. A. Calorimetric Measurement of pulsed laser Output energy. *IEEE Trans.*, 1966, IM-15, N 4.
11. Jakurai Kenjiro. Precise measurement of CW laser power. *Bull. Electrotechn. Lab.*, 1968, 32, N 1.
12. Killich D. E., Bateman D. A., Brown D. R., Moss T. S., de la Perrelle E. T. Power and Energy measurement techniques for solid state lasers. *Infrared Physics*, 1966, 6.
13. Батарчукова Н. Р., Карташев А. И., Карташевская В. Е. Световые и оптические измерения. «Измерительная техника», 1967, № 11.
14. Belts D. V., Gillham E. J. An international comparison of Radiometric Scales. *Metrologia*, 1968, 4, N 3.
15. Фугенфиров М. И. Свойства ламп накаливания с одним циклом. «Бюллетень технической информации», 1965, № 4.
16. Backer R. M. Measuring laser output with rat's nest calorimeter. *Electronics*, 1963, 36, N 5.
17. Брамсон М. А. Инфракрасное излучение нагретых тел. «Наука», 1964.

18. Чуриловский В. И. Теория оптических приборов. «Машиностроение», 1966.
19. Воронкова Е. М. Оптические материалы для инфракрасной техники. «Наука», 1965.
20. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур. «Энергия», 1967.
21. Дёч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. «Наука», 1965.
22. Лыков А. В. Теория теплопроводности. «Высшая школа», 1967.
23. Кондратьев Г. М. Регулярный тепловой режим. Изд-во технико-теоретической литературы, 1954.
24. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. «Наука», 1965.
25. Микина В. Д. О погрешностях поверки калориметров. Труды ВНИИМ, 63 (123), Стандартгиз, 1962.

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

ВНИИМ

**КАЛОРИМЕТР С ВРАЩАЮЩЕЙСЯ БОМБОЙ
ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ТЕПЛОТЫ
СГОРАНИЯ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Определение энтальпии термохимического процесса состоит из двух частей: калориметрической и химической. В ходе калориметрических измерений определяется количество теплоты, выделившейся в процессе изучаемой реакции. Химические исследования заключаются в изучении начального и конечного состояния системы и в точном количественном определении веществ в этих состояниях. Очевидно, что общая погрешность измерения термохимических величин определяется погрешностью как калориметрической, так и химической части эксперимента. В настоящее время суммарная погрешность лучших калориметрических измерений составляет не более 0,01%, однако достигнуть такой точности при химических исследованиях трудно.

При определении теплоты сгорания веществ, содержащих только С, Н, О, N, анализ начального и конечного состояний системы не представляет больших трудностей, так как состав начальных и конечных продуктов несложен. При сжигании таких веществ можно создать условия эксперимента, при которых равновесие газовой и жидкой фаз в калориметрической бомбе устанавливается сравнительно быстро. Кроме того, для продуктов такого состава всегда имеется достаточное количество физико-химических данных, необходимых при расчете поправок на приведение начальных и конечных продуктов реакции к их стандартному состоянию.

При определении же теплоты сгорания веществ, содержащих, кроме С, Н, О, N, и другие элементы, например, S, F, Cl, Br, J, В, Р или Me (металл или металлоид), условия исследования состояния продуктов сгорания в калориметрической бомбе значительно усложняются. При сжигании таких веществ в статической бомбе невозможно точно определить конечное состояние системы, так как реакции, происходящие при сгорании элементоорганических соединений, протекают очень медленно, а в некоторых случаях вообще не доходят до конца, в результате чего полное равновесие всех фаз конечной системы не достигается. Бомбовая жидкость после сжигания имеет, как правило, весьма сложный состав. Увеличение числа ее компонентов неизбежно приводит к возрастанию числа энергетических поправок на

образование и растворение этих компонентов, а точный расчет этих поправок, основанный на количественном анализе продуктов сгорания, невозможен без установления полного равновесия.

Необходимость обеспечения условий для ускорения и полного завершения всех реакций в калориметрической бомбе привела к созданию калориметра с вращающейся бомбой. Вращение бомбы способствует тому, что все детали внутри ее непосредственно после сжигания вещества тщательно омываются бомбовым раствором, а сам бомбовый раствор интенсивно насыщается газообразными продуктами сгорания. В результате устанавливается полное термодинамическое и химическое равновесие между всеми компонентами конечной системы.

Первый калориметр сжигания с движущейся бомбой был создан в Московском университете в 1933 г. Поповым и Широких [1]. В этом калориметре, предназначенном для сжигания хлорсодержащих веществ, калориметрическая бомба приводилась в колебательное движение вокруг своей оси. Погрешность результатов, полученных на этом калориметре, составляла 0,1—0,5%.

После того, как Смит и Суннер [2] доказали невозможность использования статической бомбы для определения теплоты сгорания бромсодержащих соединений, ученые Лундского университета провели ряд исследований на калориметрах с вращающейся бомбой и разработали несколько типов таких калориметров [2—7]: калориметр с качающейся бомбой, аналогичный калориметру Попова и Широких; калориметр Суннера [3] для определения теплоты сгорания серосодержащих соединений, в котором бомбе впервые сообщалось непрерывное вращательное движение относительно горизонтальной оси; калориметр Бьеллерупа [5, 6] для определения теплоты сгорания бромсодержащих органических соединений. Последний калориметр представляет собой наиболее совершенный вариант созданных в Лундском университете калориметров с вращающейся бомбой. Калориметрическая бомба в нем приводится во вращение одновременно относительно двух осей — продольной и поперечной. Этим достигается наибольшая полнота всех реакций, протекающих в бомбе, хорошее омывание внутренних частей конечным бомбовым раствором и равновесие между жидкой и газовой фазами. Точность измерений на калориметре Бьеллерупа достаточно высокая: погрешность составляет 0,02—0,03%. Калориметрическая бомба 7 (рис. 1) в этом калориметре во время процесса горения вещества находится в перевернутом положении; скорость вращения ее относительно вертикальной оси составляет 1/12 скорости вращения относительно горизонтальной оси. Вращение бомбы вокруг горизонтальной оси $a-a$ осуществляется с помощью медного тросика 3, натянутого на шкивы 1 и 2. Вращение относительно продольной оси осуществляется с помощью двенадцати стержней 5, укрепленных на кольце 6, надетом на бомбу. Во время вращения бомбы вокруг оси $a-a$ при каждом прохождении ее через перевернутое

положение один из стержней 5 задевает за штифт 4 на стенке калориметрического сосуда, проталкивая при этом бомбу на 1/12 часть оборота.

В 1954 г. Хаббардом, Кацем и Веддингтоном [8] был разработан калориметр с вращающейся бомбой (рис. 2), использованный

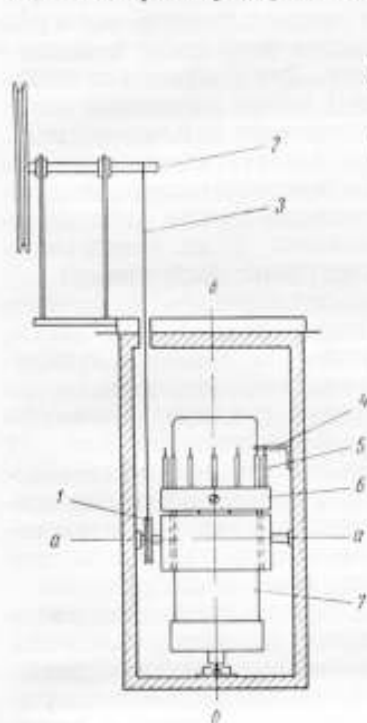


Рис. 1. Схема калориметра Бьеллерупа для определения теплоты сгорания бромсодержащих органических соединений:

1, 2—шкивы; 3—тросик; 4—штифт; 5—стержни; 6—кольцо; 7—калориметрическая бомба.

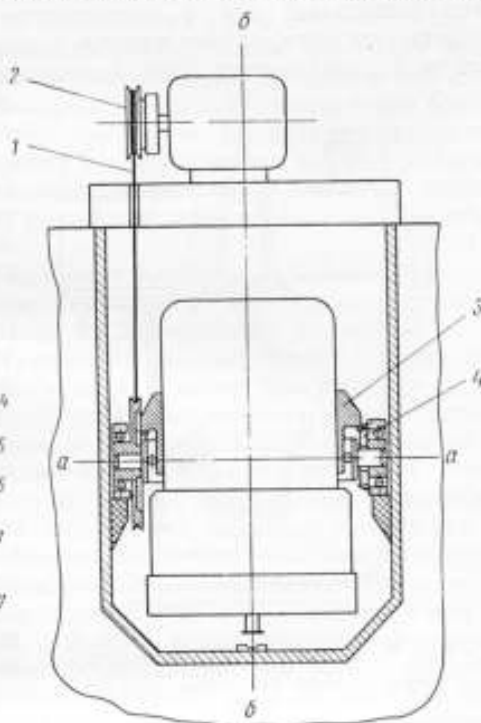


Рис. 2. Схема калориметра Хаббарда, Каца, Веддингтона для определения теплоты сгорания серосодержащих соединений:

1—медная проволока; 2—шкив; 3, 4—шестерни.

авторами для сжигания серосодержащих соединений. В последующие годы такие же калориметры применялись для сжигания и других органических соединений [10—14]. В этих калориметрах усовершенствована система вращения бомбы. Относительно вертикальной оси б—б она вращается с помощью двух шестерен 3 и 4, одна из которых закреплена на бомбе, а другая — на внутренней стенке калориметрического сосуда. Во вращение вокруг горизонтальной оси а—а бомба приводится с помощью тонкой медной проволоки 1, намотанной на шкив 2. Количество витков наматываемой на шкив проволоки определяется временем вращения бомбы.

Некоторым видоизменением этого калориметра является описанный в 1956 г. Гудом, Скоттом и Веддингтоном [9] калориметр, с помощью которого определялась теплота сгорания ряда фторсодержащих органических соединений. Изменения были внесены, в основном, в механизм вращения бомбы. Вращение бомбы вокруг горизонтальной оси в калориметре осуществляется непосредственно от синхронного мотора, благодаря чему время вращения ее не ограничивается длиной проволоки. Для уменьшения тепловых потерь приводной валик изготовлен из пластмассы.

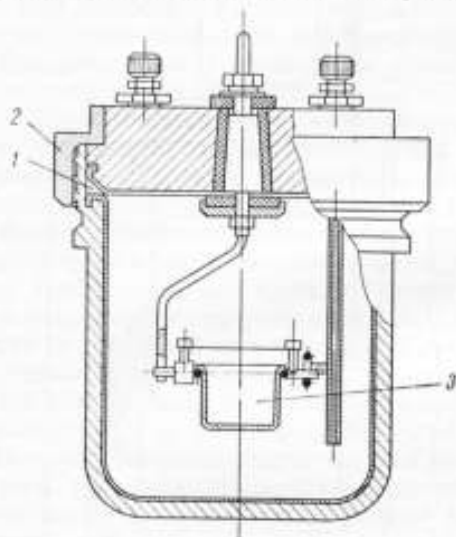


Рис. 3. Калориметрическая бомба:
1 — фторопластовая прокладка; 2 — гайка;
3 — тигель.

Задачи, которые должны быть решены с помощью калориметров такого типа, предъявляют к их конструкции следующие требования:

движение, сообщаемое бомбе, должно быть таким, чтобы внутренние внутри помещенные детали (электрод, тигель и т. д.) омывались бомбовой жидкостью, что обеспечивается, в частности, одновременным вращением ее относительно двух взаимно перпендикулярных осей;

теплота трения, выделяющаяся во всех узлах механизма вращения бомбы, должна быть минимальной, а изменение ее от опыта к опыту незначительным;

механизм вращения должен быть сконструирован так, чтобы утечки тепла из калориметрического сосуда были незначительными.

Перечисленные требования были положены в основу конструкции калориметра, разработанного авторами настоящей статьи. Калориметрическая бомба вращается относительно двух взаимно перпендикулярных осей. Основными узлами калориметра являются: калориметрическая бомба, механизм вращения бомбы, калориметрический сосуд, оболочка, калориметрический термометр, пульт управления, отсчетное оптическое устройство.

Калориметрическая бомба (рис. 3) объемом $0,32 \text{ дм}^3$ изготовлена из нержавеющей стали Х18Н9Т. Внутренняя поверхность ее футерована платиной толщиной $0,5 \text{ мм}$. Детали, соприкасающиеся в процессе работы с бомбовой жидкостью и продуктами сгорания, также изготовлены из платины. Уплотнение бомбы достигается за счет фторопластовой прокладки 1, зажимаемой с помощью накладной гайки 2.

В калориметре применена бомба «перевернутого» типа: при горении вещества пламя ударяется в дно бомбы. Крышка бомбы с закрепленными на ней деталями и прокладка защищены в этот период от воздействия пламени слоем бомбового раствора.

По окончании горения вещества бомба приводится во вращение. Вначале вращения тигель 3 выпадает из ушек оседержателей и начинает хаотически перемещаться внутри бомбы, благодаря чему бомбовая жидкость наиболее полно насыщается продуктами сгорания. Электрод бомбы включается в цепь зажигания, когда бомба устанавливается в перевернутое положение. Клеммы для закрепления проволоки устанавливаются непосредственно на осях кольца, куда вставляется тигель, вследствие чего при установке бомбы проволока поворачивается в рабочее положение одновременно с тиглем.

Привод бомбы (рис. 4) включает в себя синхронный электродвигатель типа Г-509, коробку скоростей 2, допускающую ступенчатое (три ступени) изменение числа оборотов выходного вала в 7,5 раза, зубчатую передачу со сменными шестернями 1. В результате число оборотов ведущего вала 3 может меняться от 1 до 30 об/мин. Вал 3, приводящий бомбу во вращение относительно горизонтальной оси, вводится в калориметр через наружную и внутреннюю стенки оболочки. Калориметрическая бомба устанавливается в обойму 4 (рис. 5), жестко соединенную с горизонтальными осями 1 и 3. Для уменьшения тепловых потерь ось 1 приводится во вращение от ведущего вала через поводковую муфту, помещенную в воздушный зазор между калориметрическим сосудом и внутренней стенкой оболочки. Кроме того, поводковая муфта облегчает установку сосуда с бомбой в оболочку калориметра. Вращение бомбы относительно вертикальной оси осуществляется с помощью конической зубчатой передачи, одна из шестерен которой устанавливается на обойме 4, а другая неподвижно закрепляется на корпусе сосуда. Смена конических шестерен позволяет уменьшать число оборотов бомбы при вращении ее относительно вертикальной оси по сравнению с числом оборотов относительно горизонтальной оси в 3, 4 и 5 раз. Вращение калориметрической бомбы вокруг вертикальной оси осуществляется с помощью подшипников качения. На ведущем валу и осях обоймы калориметрической бомбы установлены радиальные подшипники серии 18Ю, изготовленные из нержавеющей стали 9Х18. Вращение бомбы вокруг горизонтальной оси производится с помощью двухрядного насыпного шарикоподшипника, а вращение между внутренней обоймой 4 и наружной 2 — через шарики диаметром 4 мм из нержавеющей стали 9Х18.

Калориметрический сосуд в калориметрах с вращающейся бомбой имеет значительно больший объем, чем в калориметрах со статической бомбой, поскольку, помимо бомбы, в нем располагается механизм вращения. Чтобы приблизиться к стандартным условиям проведения калориметрического опыта, при конструи-

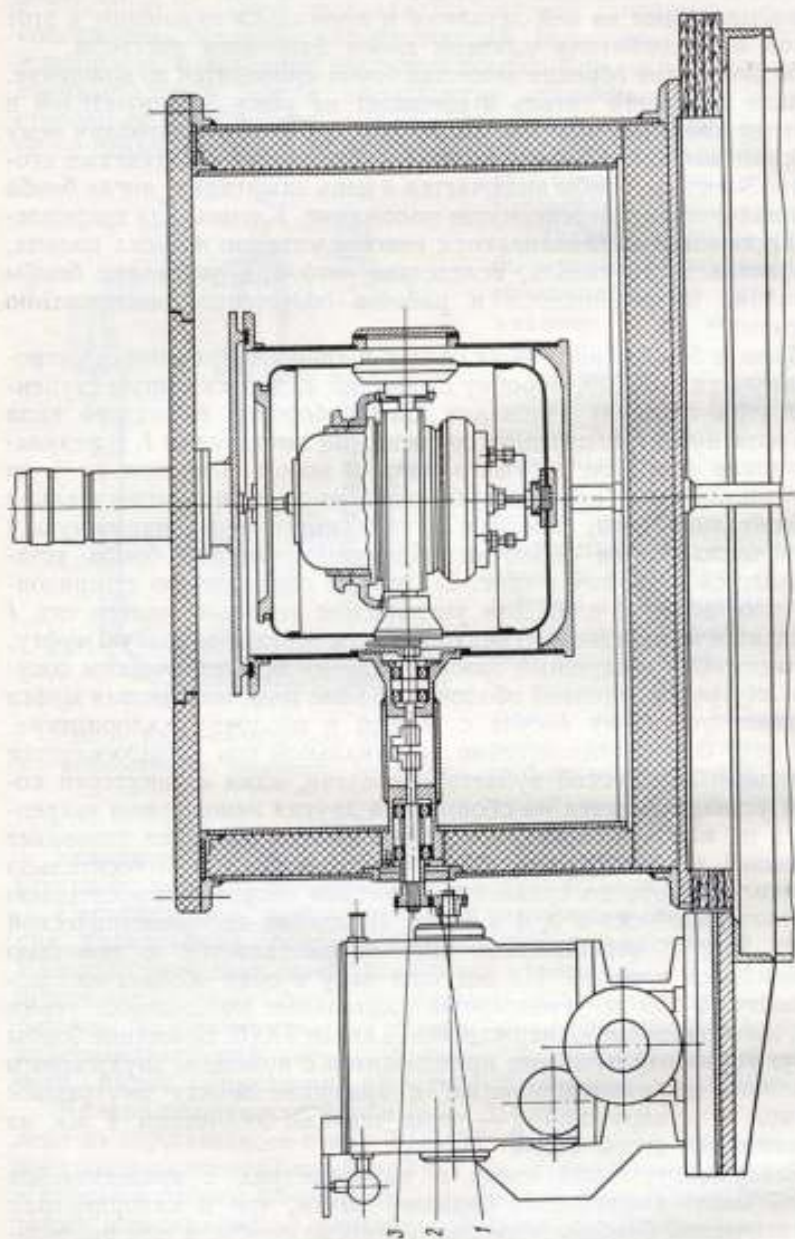


Рис. 4. Схема калориметра с вращающейся бомбой:
1 — шестерня; 2 — коробка скоростей; 3 — ведущий вал.

ровании калориметрического сосуда исходили из задачи максимального уменьшения его объема. Частично это достигнуто за счет усеченной овальной конфигурации сосуда в горизонтальном сечении. Объем вмещаемой в сосуд воды равен $3,1 \text{ дм}^3$.

Для уменьшения тепловых потерь калориметрический сосуд подвешивается внутри оболочки в трех точках. Между стенками сосуда и оболочки выдерживается воздушный зазор в 10 мм.

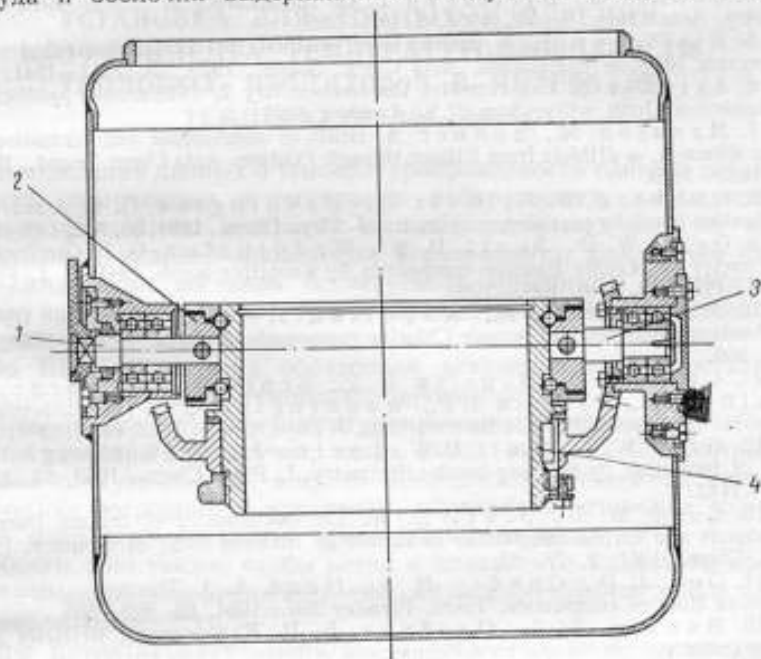


Рис. 5. Калориметрический сосуд:
1, 3 — ось; 2 — наружная оболочка; 4 — внутренняя оболочка.

Тепловой контакт между ними в точках подвеса уменьшается за счет фторопластовых прокладок. Наружная поверхность калориметрического сосуда хромирована и отполирована.

Как обычно, в сосуде предусмотрены нагреватель, мешалка с экраном и гнездо для калориметрического термометра. Остальные узлы калориметра — оболочка, пульт управления и оптическое устройство сконструированы аналогично соответствующим узлам калориметра В-06, созданного в лаборатории и подробно описанного в работе [15]. В калориметре используется калориметрический ртутно-стеклянный равноделенный термометр палочного типа с ценой деления $0,0065^\circ \text{C}$.

Конструкция бомбы предусматривает работу с галоген- и серосодержащими соединениями.

Созданный калориметр предназначен для аттестации вторичных образцовых веществ, используемых в калориметрии сжигания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popoff M. M., Schirokich P. K. Ein Calorimetr zum Verbrennen von Chlor- und Bromderivaten Z. Phys. Chem., 1933, A-167, 183.
2. Smith L., Sunner S. Combustion of Cl and Br-containing substances in a movable bomb. The Svedberg (Met. vol.) 1944, 352-369.
3. Sunner S. Studies in combustion calorimetry applied to organo-sulphur compounds. Akad. avhande. Lunds. univ., Lund, Bloms boktr., 1949, N 8, 112.
4. Sunner S., Bjellerup L. On the accuracy of moving-bomb calorimetry. Acta Chem. Scand., 1951, 5, 261-269.
5. Bjellerup L. A moving-bomb method for combustion calorimetry of organic bromine compounds. Acta Chem. Scand., 1959, 13, 1511-1541.
6. Skinner S. Experimental thermochemistry 2, Interscience publishers a division of John willy; Sons N.Y-London, 1961.
7. Mansson M., Sunner S. Heats of combustion and formation of the n-alkane- α , ω -dithiols from Ethane through Pentane. Acta Chem. Scand., 1962, 16, 1863-1869.
8. Hubbard W. N., Katz C., Waddington G. F. A rotating combustion bomb for precision calorimetry. J. Phys. Chem., 1954, 58, N 2, 142-152.
9. Good W. D., Scott D. W., Waddington G. F. Combustion calorimetry of organic fluorine compounds by a rotating-bomb method. J. Phys. Chem., 1956, 90, N 8, 1080-1090.
10. Hubbard W. N., Knowlton J. W., Huffman H. M. Combustion calorimetry of organic Chlorine compounds. J. Phys. Chem., 1954, 58, N 4, 396.
11. Good W. D., Douslin D. R., Scott D. W., George A., Lacina J. L., Damson J. P., Waddington G. P. Thermochemistry and vapor pressure of aliphatic fluorocarbons. J. Phys. Chem., 1953, 63, 1133-1139.
12. Good W. D., Scott D. W., Lacina J. L., McCullough J. P. Heat of formation by rotating-bomb calorimetry. J. Phys. Chem., 1953, 63, N 7, 1139-1142.
13. Good W. D., Scott D. W. Thermochemistry of organic fluorine compounds and carbon compounds of metals by rotating-bomb calorimetry. Pure Appl. Chem., 1961, 2, 77-82.
14. Gox J. D., Gundry H. A., Head A. J. Thermodynamic properties of fluorine compounds. Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 653-665.
15. Микина В. Д., Олейник Б. Н. Калориметры ВНИИМ для определения теплоты сгорания органических веществ. Труды института Комитета. Исследования в области тепловых и температурных измерений, вып. 84 (144), Изд-во стандартов, 1966.

Поступила в редакцию
29. X. 1969 г.

**УСТАНОВКА ДЛЯ ТОЧНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ
КОЭФФИЦИЕНТА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ
ТЕПЛОВЫХ ИЗОЛЯТОРОВ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 100—800° С**

Расхождения данных о температуропроводности одних и тех же веществ, полученных в различных лабораториях, вызываются многими факторами: нестрогим выводом расчетных формул, несоблюдением условий проведения эксперимента, различным физико-химическим составом исследуемого материала, некорректностью измерения температуры в образце, неправильной оценкой погрешности метода и т. д.

Во ВНИИМ создана образцовая установка для аттестации стандартных образцов температуропроводности.

Точность измерений температуропроводности может быть обеспечена только в том случае, когда метод является абсолютным и имеет точную теорию, широко исследованы возможные систематические погрешности измерений, образцовая установка достаточно корректно реализует предпосылки теории.

Желательно также, чтобы метод и аппаратура позволяли проводить быстрые измерения широкого класса материалов в большом интервале температур.

При проектировании образцовой установки необходимо учитывать, что она будет эксплуатироваться на протяжении многих лет, а следовательно, будут непрерывно возрастать предъявляемые к ней требования. В связи с этим в установку должны быть заложены такие элементы (конструктивные узлы, системы автоматического регулирования и измерительные схемы), возможности которых несколько превышают современные требования и создают предпосылки непрерывного совершенствования основных технических характеристик: точности измерений, надежности работы, производительности, экономичности и т. д.

Как видно из обзоров [1—8], обобщающих результаты отечественных и зарубежных исследований, происходит естественный отбор методов, в процессе которого часть методов оказывается неспособной удовлетворять постоянно возрастающим требованиям к измерениям (методы теплового подобия, неограниченного эталона и др.). Это приводит к постепенному отказу от них, особенно в новых отраслях науки и техники, где быстрые и точные измерения физических величин в широком интервале температур имеют первостепенное значение. Другие методы непрерывно совершен-

ствуются и переходят в область классических, поскольку имеют хорошо разработанную теорию, подтвержденную экспериментом (квазистационарные, монотонного разогрева, температурных волн).

Для создания образцовой установки был выбран, как наиболее теоретически обоснованный и практически надежно реализуемый, метод квазистационарного режима [9] с системой поправок, полученных в теории монотонного разогрева [16,8]. Немаловажную роль в выборе метода сыграло быстрое получение результатов измерений в широком диапазоне температур.

Теория метода

Для неограниченной пластины толщиной $2l$, температуры $t(l, \tau)$ и $t(-l, \tau)$ поверхностей которой равны и изменяются во времени τ по линейному закону со скоростью b , между центром и границей возникает разность температур [9]

$$\vartheta_{\max} = -\frac{bl^2}{2a} + \frac{bl^2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (1)$$

где a — коэффициент температуропроводности; $Fo = \frac{a\tau}{l^2}$ — критерий Фурье;

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2};$$

$$A_n = (-1)^{n+1} \frac{4}{(2n-1)\pi}.$$

При $Fo = 0,5$ с точностью 0,25% всеми членами ряда в (1) можно пренебречь [9], за исключением первого ($n=1$), т. е.

$$\vartheta_{\max} = -\frac{bl^2}{2a} + \frac{bl^2}{a} \cdot \frac{16}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right), \quad (2)$$

или

$$\vartheta_{\max} = -\frac{bl^2}{2a} (1 + \delta_1), \quad (3)$$

где

$$\delta_1 = \frac{32}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right). \quad (4)$$

Таким образом, обычно используемая в методах квазистационарного режима рабочая формула

$$a = -\frac{bl^2}{2\vartheta_{\max}} \quad (5)$$

не является точной в начальный период из-за влияния иррегулярной стадии режима. Как показано в [8, 16], при выводе этой формулы не учитывалось влияние температурной зависимости

теплофизических величин, асимметрии температурного поля, ограниченности размеров пластины и ряда других факторов. В наиболее общем виде ее можно представить как

$$a_0 = -\frac{bI^2}{2\theta_{\max}} (1 + \delta_1 + \delta_2' + \delta_2'' + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6), \quad (6)$$

где δ — поправки, а индекс 0 означает, что значения соответствующих величин отнесены к температуре поверхности пластины.

Поправка δ_2' вводится [10] в связи с учетом влияния температурной зависимости теплофизических величин

$$\delta_2' = \theta_{\max} \left[\frac{5}{6} (k_b + k_c + k_\gamma) - \frac{k_\lambda}{2} \right], \quad (7)$$

где k_c , k_γ , k_λ , k_b — температурные коэффициенты удельной теплоемкости c , плотности γ , коэффициента теплопроводности λ , а также скорости разогрева b в плоскости $x = 0$. Значения малых параметров k_c , k_γ и k_λ обычно берутся из справочных данных. Параметр k_b определяется по формуле

$$k_b = \frac{b_1 - b_0}{b_0} \cdot \frac{1}{\theta_{\max}}.$$

Здесь b_1 — переменная скорость разогрева пластины в сечении $x = 0$ в момент τ_1 . Она находится путем дифференцирования по времени полученной в процессе разогрева экспериментальной зависимости $t(0, \tau) = f(\tau)$, которая после статистической обработки представляется в виде полинома

$$t(x, \tau)|_{x=0} = c_1 + c_2\tau + c_3\tau^2 + \dots$$

Отсюда

$$b_1 = \left. \frac{dt(x, \tau)}{d\tau} \right|_{x=0} = c_2 + c_3\tau + \dots$$

Поправка δ_2'' уточняет δ_2' путем учета членов разложения, содержащих малые параметры второго порядка малости [10]

$$\delta_2'' = \theta_{\max}^2 \left\{ \left[\frac{5}{6} (k_b + k_c + k_\gamma) - \frac{k_\lambda}{2} \right]^2 + \left[\frac{61}{90} (k_b^2 + k_c^2 + k_\gamma^2) - \frac{k_\lambda^2}{2} \right] \right\}. \quad (8)$$

В тех случаях, когда нет достаточно надежных данных о теплофизических свойствах исследуемого материала, для вычисления поправок (7) и (8) можно пользоваться соотношением [8]

$$k_a = k_\lambda - k_c - k_\gamma,$$

где k_a — относительный коэффициент изменения температуропроводности. Для его определения анализируется зависимость $a = \varphi(T)$, вычисленная в нулевом приближении по формуле (5).

Осуществив ту или иную подстановку из этого соотношения, получим иные выражения поправок (7) и (8)

$$\delta_2' = \vartheta_{\max} \left[\frac{5}{6} (k_b - k_a) + \frac{1}{3} k_\lambda \right];$$

или

$$\delta_2' = \vartheta_{\max} \left[\frac{5}{6} k_b - \frac{1}{2} k_a + \frac{1}{3} (k_c + k_\gamma) \right];$$

$$\delta_2'' = \vartheta_{\max}^2 \left[\frac{247}{180} (k_b^2 - k_a^2) + \frac{61}{45} k_c^2 + \frac{13}{45} k_\lambda^2 - \frac{25}{18} k_b k_a + \right. \\ \left. + \frac{5}{9} k_b k_\lambda - \frac{86}{45} k_a k_\lambda - \frac{61}{45} (k_\lambda k_c - k_a k_c) \right],$$

или

$$\delta_2'' = \vartheta_{\max}^2 \left[\frac{247}{180} (k_b^2 - k_a^2) + \frac{61}{45} k_\gamma^2 + \frac{13}{45} k_\lambda^2 - \frac{25}{18} k_b k_a + \right. \\ \left. + \frac{5}{9} k_b k_\lambda - \frac{86}{45} k_a k_\lambda - \frac{61}{45} (k_\lambda k_\gamma + k_a k_\gamma) \right],$$

или

$$\delta_2'' = \vartheta_{\max}^2 \left[\frac{247}{180} (k_b^2 + \frac{13}{45} (k_c^2 + k_\gamma^2) - \frac{1}{4} k_a^2 - \frac{5}{6} k_b k_a + \right. \\ \left. + \frac{5}{9} (k_b k_c + k_b k_\gamma) - k_a k_\gamma - \frac{2}{3} (k_\lambda k_a + k_\gamma k_a) \right].$$

Поправка

$$\delta_3 = 2\alpha t \quad (9)$$

вводится [8] из-за влияния на результаты измерений температурного расширения образца (α — коэффициент линейного расширения, t — температура пластины).

Поправка

$$\delta_4 = \frac{\Delta^2}{l^2} \quad (10)$$

связана с возможным смещением термореприемника от плоскости $x = 0$ на расстояние Δ [8].

Поправка δ_5 учитывает влияние бокового теплообмена пластины и может быть рассчитана, например, по методике, приведенной на стр. 242.

Наконец, поправка δ_6 вводится из-за возможной асимметрии температурного поля, которая выражается в том, что если $\vartheta(l, \tau) = 0$, то $\vartheta(-l, \tau) = \Delta U$. Решение уравнения

$$\frac{d^2 \vartheta(x, \tau)}{dx^2} = \frac{b}{a}$$

при этих граничных условиях приводит к выражению

$$a_0 = -\frac{b_0 l^2}{2\vartheta_{\max}} \left(1 + \frac{\Delta U}{2\vartheta_{\max}} \right),$$

т. е.

$$\delta_6 = \frac{\Delta U}{2\vartheta_{\max}}. \quad (11)$$

Аппаратура

Установка состоит из высокотемпературной печи (рис. 1) и стенда измерения и автоматического регулирования (рис. 2).

Конструкция печи схематически показана на рис. 3. Она представляет собой устройство настольного типа, включающее системы разогрева, сжатия образца и тепловой защиты. Исследуемый

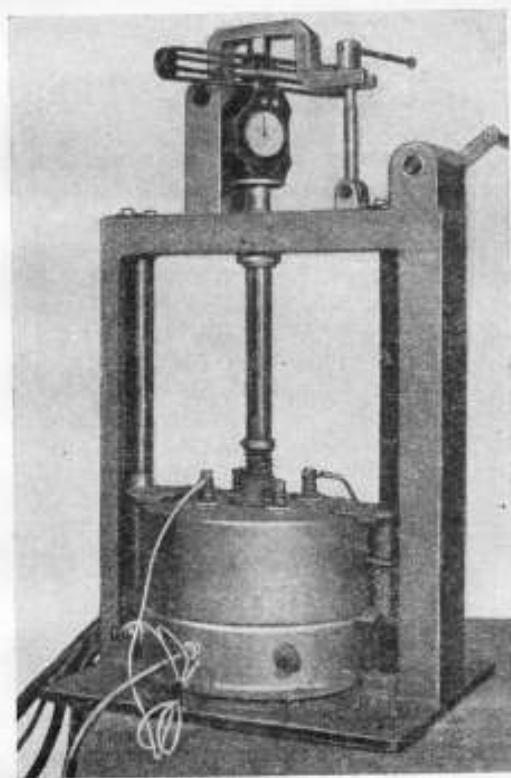


Рис. 1. Высокотемпературная печь.

образец 6 и охранное кольцо 7 устанавливаются между дисковыми малоинерционными нагревателями 8. Каждый нагреватель имеет два элемента из нихрома марки Х20Н80. Внутренние поверхности металлических (медных, стальных или никелевых) дисков нагревателей контактируют с наружными поверхностями образца. Уменьшению градиента температуры в радиальном направлении служит система экранов 9 из полированной

нержавеющей стали. Измерения показали, что в результате принятых мер в средней зоне (диаметром 50 мм) поверхностей нагревателей разности температур на поверхностях не превышают 0,2 град при 200° С (медь), 0,4 град при 500° С (медь, сталь, никель) и 0,6 град при 800° С (сталь, никель). Запаздывание периферийной термопары образца относительно момента изменения



Рис. 2. Стенд измерения и автоматического регулирования.

мощности нагревательных элементов не превышает 5 сек.

Для защиты рабочего пространства печи от влияния внешних факторов (движение воздуха в комнате, тепловое излучение окружающих предметов и т. д.) и охлаждения наружной поверхности печи в двойном кожухе 3 установлен медный змеевик 4, по которому через маностат при постоянном напоре пропускается вода. Надежный регулируемый контакт образца 6 и охранного кольца 7 с нагревателями 8 осуществляется при помощи системы сжатия образца 5, включающей динамометр ДОСМ-3-0,2 и образцовый

индикатор. Система позволяет задавать силу сжатия от 0 до 2000 н (≈ 200 кгс) с погрешностью $\pm 2,5$ н. Для ввода термодатчиков 2 в кожухе печи предусмотрены отверстия, закрываемые жаропрочной резиной 1. Установка позволяет исследовать образцы диаметром до 150 мм и толщиной до 22 мм.

Конструкция образцов схематически показана на рис. 4. Применяются два вида образцов. Для измерения температуропровод-

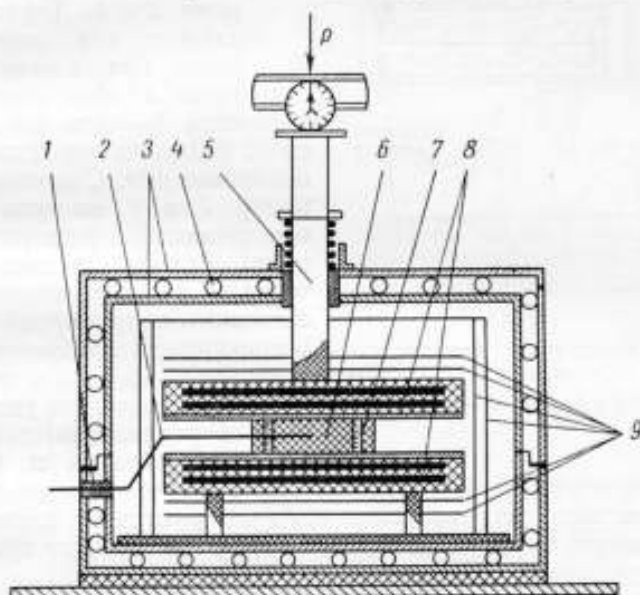


Рис. 3. Схема высокотемпературной печи:

1 — резиновая пробка; 2 — термодатчик; 3 — двойной кожух;
4 — охлаждающий элемент; 5 — система сжатия образца; 6 — испытуемый образец; 7 — защитное кольцо; 8 — дисковые нагреватели;
9 — система экранов.

ности стекол (рис. 4, а) используется пластина в форме диска, состоящая из четырех пластинок, соединенных действием сил молекулярного сцепления (оптический контакт). Перед установкой на оптический контакт на поверхностях прорезаются специальные пазы для укладки термодатчиков. Такой способ монтажа термодатчиков дает возможность точно определять расстояние между спаями (по предварительному измерению толщины пластинок) и обеспечить надежный контакт спаев термодатчиков с образцом. В случае измерения температуропроводности материалов, для которых невозможно применить первый способ изготовления образцов, термодатчики закладываются в радиальные отверстия образца и защитного кольца (рис. 4, б). Для создания надежного теплового контакта спаев термодатчиков с исследуемым материалом в отверстия вводятся небольшие количества металлических опилок

медных или никелевых) или высокотемпературной замазки. Размер l , входящий в рабочую формулу (6), определяется после опыта (образец разрезается и измеряется расстояние между осями радиальных отверстий в месте нахождения спая).

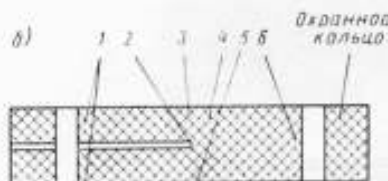
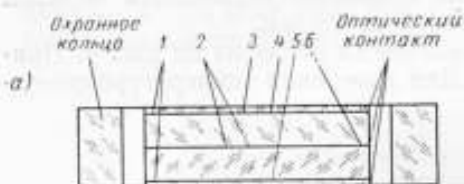


Рис. 4. Конструкции применяемых образцов:

а — из стекла и кварца; б — из полимеров.

Разность температур θ_{\max} измеряется термопарами 2 и 3. Термопара 4 служит для автоматического поддержания разогрева, а дифференциальная термопара 1 — для автоматического поддержания температурной симметрии. С помощью термопар 2 и 6 контролируется одномерность температурного поля. Разность температур в точках 3 и 5 дает возможность вычислить поправку на несимметрию разогрева. Внешний вид кварцевого образца с термопарами представлен на рис. 5.

Для реализации линейного разогрева образца и условий симметрии его температурного поля были разработаны две системы автоматического регулирования (САР), структурная схема которых приведена на рис. 6. Одна из них предназначена для программ-

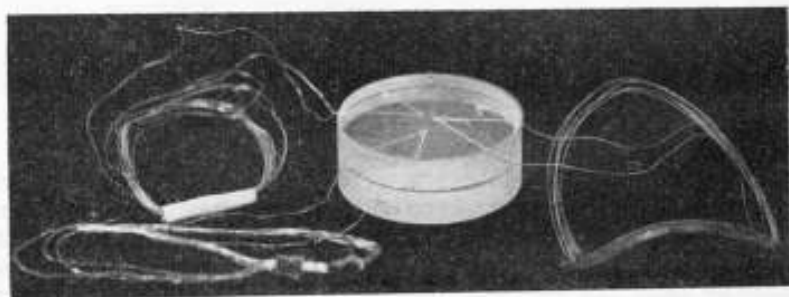


Рис. 5. Кварцевый образец с вмонтированными в него термопарами.

ного регулирования температуры сечения образца $x = l$ во времени, а другая — для поддержания равенства температур на поверхностях $x = l$ и $x = -l$ образца в процессе опыта. Обе схемы разработаны по агрегатному (блочному) * принципу с максимальным использованием серийной отечественной аппаратуры.

* См. стр. 223.

Схема программного регулирования температуры работает следующим образом. На вход автоматического регулятора I, реализующего пропорционально-интегрально-дифференциальное (ПИД) регулирование [11], поступает сигнал об отклонении тем-

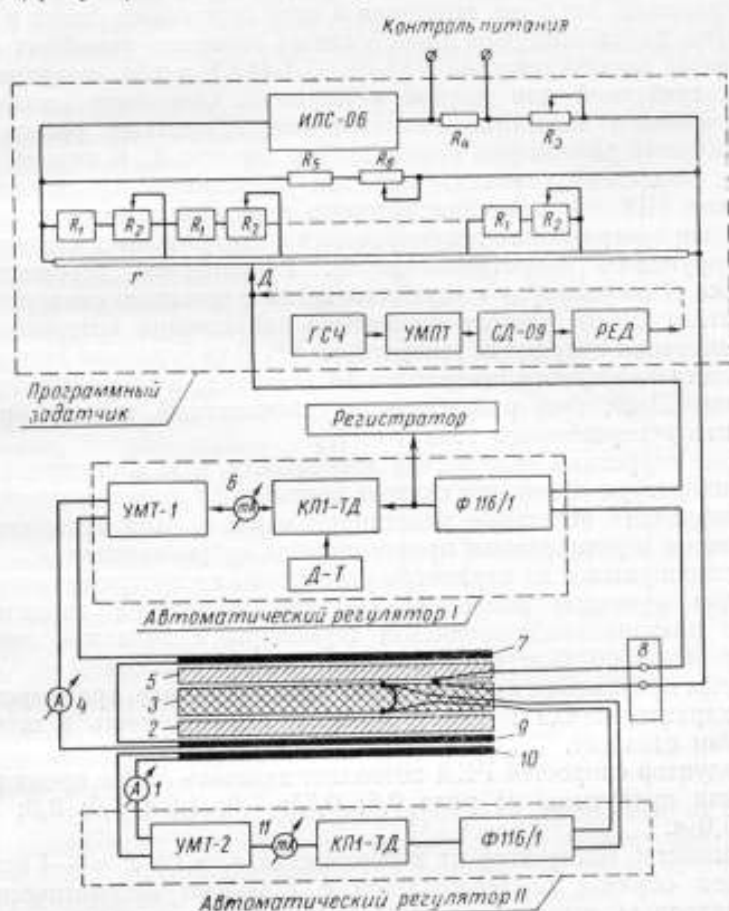


Рис. 6. Схематическое изображение систем автоматического регулирования I и 4 — амперметры Э421; 2 и 5 — пластины для выравнивания температурного поля на поверхностях образца; 3 — испытуемый образец; 6 и 11 — миллиамперметры М 4203; 7 и 9 — нагреватели системы программного регулирования температуры поверхности образца; 8 — сосуд Дьюара; 10 — нагреватель системы автоматического регулирования симметрии температурного поля; ИПС-06 — стабилизированный источник питания.

пературы поверхности образца от требуемого по программе. Алгебраическое вычитание осуществляется за счет встречного включения термопары и выходного сигнала программного задачника.

Автоматический регулятор состоит из предусилителя микровольтмикроамперметра Ф116, корректирующего прибора КПТ-ТД

[12] и дифференциатора Д-Т [13], совместно реализующих ПИД-закон регулирования, и тиристорного усилителя мощности * УМТ-1, рассчитанного на 1,5 кВт и подключаемого последовательно к управляющим нагревательным элементам 7 и 9. Программный задатчик выполнен в виде отдельного блока и специально разработан для данной схемы (точность серийных программных задатчиков типа РУ5-01, ПД-44УМ и т. д. существенно ниже требуемой для данной установки). Основным элементом программного задатчика является многооборотный реохорд r , по которому равномерно перемещается движок D . К концам реохорда подведено стабилизированное напряжение от источника питания ИПС-06, величина которого определяет температурный диапазон программного регулирования и настраивается с помощью шунтирующего сопротивления R_6 . Равномерное перемещение движка D по реохорду r осуществляется с помощью синхронного двигателя СД-09, частота питающего напряжения которого стабилизирована кварцевым генератором **. Для усиления выходной мощности кварцевого генератора до значения, необходимого двигателю СД-09, был разработан двухконтактный транзисторный усилитель переменного тока УМПТ.

Для коррекции нелинейной зависимости т. э. д. с. термопары от температуры применена система переменных сопротивлений R_2 , шунтирующих отдельные участки реохорда r . Для ограничения диапазона шунтирования предусмотрены сопротивления R_1 . Количество шунтов и их параметры рассчитаны на программирование методом кусочной аппроксимации градуировочной характеристики платина-платинородиевой термопары в диапазоне температур 30—1000°С с погрешностью, не превышающей 0,05°С. В случае применения хромель-алюмелевых термопар, градуировочная характеристика которых линейна, необходимость в шунтировании отпадает.

Редуктор скоростей РЕД позволяет задавать любое время реализации программы из ряда 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 ч.

Равенство температур на поверхностях $x = l$ и $x = -l$ исследуемого образца поддерживается с помощью автоматического регулятора И, термодатчиком которого является дифференциальная термопара, а регулирующим органом — нагревательный элемент.

Установка дает возможность регулировать тепловой процесс с отклонением от программы не более чем на 0,1 град и поддерживать нулевую разность температур на симметричных поверхностях образцов с погрешностью не более 0,1 град. При выключении привода программного задатчика те же схемы позволяют стабилизи-

* См. стр. 116.

** В качестве генератора частоты использован блок питания 372П, выпускаемый для печатающего хронографа типа 21—372П.

ровать температуру образца с сохранением симметрии его температурного поля. Для этого случая предусмотрен ручной привод движка D программного задатчика, позволяющий установить заданное значение температуры с точностью $0,05$ град.

Для удобства эксплуатации схем предусмотрены индикаторы I , 4 , 6 и 11 , показывающие выходной сигнал корректирующих приборов и тиристорных усилителей. Параметры опыта измеряются потенциометром компенсационного типа Р308 класса $0,002$ и самопишущими приборами (потенциометр КС-61 класса $0,5$ и милливольтметр Н37 класса $1,5$), встроенными в стенд.

Выход установки на заданный режим, с момента которого можно проводить измерения, обусловлен иррегулярной стадией развития теплового процесса в образце и переходным процессом систем автоматического регулирования. Время иррегулярной стадии определяется по формулам (3) и (4) и может быть проверено анализом зависимости $t(0, \tau) = f(\tau)$, полученной из эксперимента. Время переходного процесса систем автоматического регулирования, зависящее от скорости разогрева и динамических свойств регулируемого объекта, определялось экспериментально (по показаниям предусилителей Ф-116) и оказалось приблизительно равным времени иррегулярной стадии. Потери температурного интервала измерений, связанные с вводом установки в режим, составляют $50-100$ град от начала процесса разогрева.

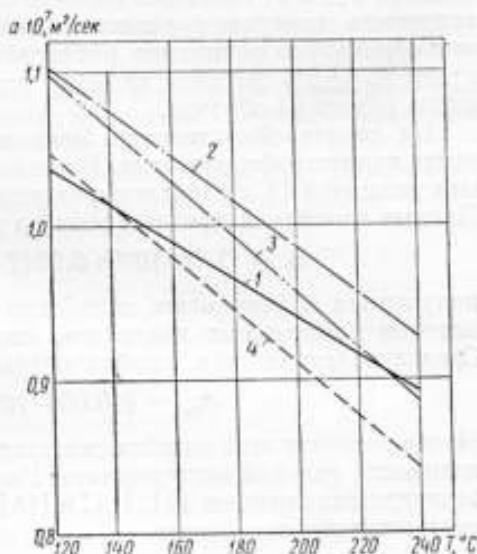


Рис. 7. Зависимость температуропроводности политетрафторэтилена от температуры по данным:

1 — авторов; 2 — Фраймана Ю. Е. [14]; 3 — Кириченко Ю. А., Олейника Б. Н., Чадович Т. З. [14]; 4 — Кириченко Ю. А. [15].

Результаты измерений и оценка погрешности метода

Расчетная погрешность метода, характеризуемая среднеквадратической относительной ошибкой измерения коэффициента температуропроводности, определяется по формуле

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta b_0}{b_0}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \Phi_{\max}}{\Phi_{\max}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{1+P}\right)^2},$$

где $P = \delta_2' + \delta_2'' + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6$ — суммарная поправка. Величина ее погрешности находится из выражения

$$\Delta P = \pm \sqrt{\Delta \delta_2'^2 + \Delta \delta_2''^2 + \Delta \delta_3^2 + \Delta \delta_4^2 + \Delta \delta_5^2 + \Delta \delta_6^2}$$

Для образцов из стекла и кварца расчетная погрешность метода оценена в $\pm 2\%$. Наиболее весомой составляющей ее является погрешность измерения разности температур θ_{\max} . При исследовании образцов из полимеров расчетная погрешность метода возрастает до $\pm 5\%$ за счет влияния ошибки измерения геометрического размера l образца.

На созданной установке была измерена температуропроводность политетрафторэтилена. Исследования проводились на образцах толщиной 16 мм при четырех различных скоростях разогрева. Данные измерений представлены на рис. 7. Зависимость

$$a_0 = (1,18 \cdot 10^{-7} + 0,0012 \cdot 10^{-7} \cdot T) \text{ м}^2/\text{сек},$$

полученная в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, изображена сплошной линией. Среднеквадратическая ошибка результатов измерений

$$\sigma_{a_0} = \pm 0,008 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}.$$

Малое значение этой ошибки свидетельствует о хорошей воспроизводимости условий эксперимента. Расхождения результатов с литературными данными [4], [14] и [15] не превышают погрешностей соответствующих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах, Государственное изд-во технико-теоретической литературы, 1954.
2. Вишневский Е. Е. Методы определения термических характеристик неметаллических материалов. Сб. «Теплообмен в процессах испарения», Изд-во АН СССР, 1958.
3. Кириченко Ю. А. Методы определения коэффициентов температуропроводности. Труды институтов Комитета, вып. 63 (123), Стандартиз, 1962.
4. Фрайман Ю. Е. Разработка абсолютного метода комплексного определения теплофизических характеристик в широком диапазоне температур, Автореферат диссертации, Институт тепло- и массообмена АН БССР, Минск, 1965.
5. Васильев Л. Л., Фрайман Ю. Е. Теплофизические свойства плохих проводников тепла, Минск, «Наука», 1967.
6. Волохов Г. М. Исследование краевых условий и разработка приборов для определения теплофизических характеристик, Автореферат диссертации, Институт тепло- и массообмена АН БССР, Минск, 1967.
7. Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. Изд. МГУ, 1967.
8. Курепин В. В. Методы и приборы для теплофизических измерений в режиме монотонного разогрева, Автореферат диссертации, Ленинградский институт точной механики и оптики, 1968.
9. Лыков А. В. Теория теплопроводности, «Высшая школа», 1967.
10. Безрукова Е. Н., Парцхаладзе К. Г., Сергеева О. А. О погрешности измерения температуропроводности методом линейного разогрева. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), Изд-во стандартов, 1969.

11. Солодовников В. В. Основы автоматического регулирования, Машгиз, 1954.

12. «Приборы корректирующие бесконтактные типа КП1-ТД», Инструкция по монтажу, эксплуатации и лабораторной проверке, Чебоксары, 1966.

13. «Дифференциатор типа Д-Т», Инструкция по монтажу, эксплуатации и лабораторной проверке, Чебоксары, 1966.

14. Кириченко Ю. А., Олейник Б. Н., Чадович Т. З. Теплофизические свойства полимеров, «Инженерно-физический журнал», 1964, № 5.

15. Кириченко Ю. А. Метод и аппаратура для определения коэффициента температуропроводности до $t = -180^\circ \text{C}$. Автореферат диссертации, Ленинградский технологический институт холодильной промышленности, 1961.

16. Платунов Е. С. Теория, методы и приборы теплофизических измерений в режиме монотонного измерения температуры, Автореферат диссертации, Ленинградский институт точной механики и оптики, 1968.

Поступила в редакцию
26.1.1970 г.

УСТАНОВКА ДЛЯ ТОЧНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЛОХИХ ПРОВОДНИКОВ ТЕПЛА

Во ВНИИМ продолжительное время эксплуатируется образцовая установка для измерения теплопроводности плоских проводников тепла [1].

Температурный интервал 300—380° К, в котором работает образцовая установка для измерения теплопроводности плоских

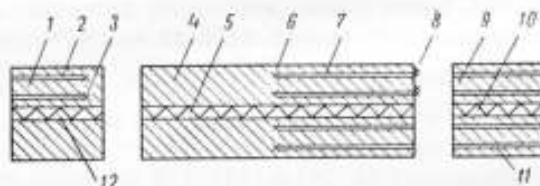


Рис. 1. Схема образца с охранными цилиндрами:

- 1 — цилиндр; 2 — каналы; 3 — термомпары; 4 — образец;
5 — нагреватель; 6 — медь-константановые термомпары;
7 — канал; 8 — дополнительные термомпары; 9 — цилиндр;
10, 12 — охранные нагреватели; 11 — сквозные каналы.

проводников, в настоящее время уже недостаточен, так как не отвечает современным требованиям науки и техники. В связи с этим возникла необходимость в создании образцовой установки, позволяющей расширить температурный интервал в область низких температур до 90° К, а в область высоких температур — до 500° К.

Для разработки установки был выбран стационарный метод радиального теплового потока, согласно которому, теплопроводность

$$\lambda = \frac{q \ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi L \Delta t},$$

где q — мощность основного нагревателя, выделяемая на участке длиной L м; Δt — разность температур между точками, расположенными на расстояниях r_1 и r_2 от оси цилиндра.

Цилиндрический образец 4 с охранными торцовыми цилиндрическими нагревателями 1 и 9 (рис. 1) представляет собой полый цилиндр длиной 120 мм, внутренний диаметр которого 4 мм, а внешний — 40 мм.

В центральном отверстии образца помещается основной нагреватель 5, выполненный из константанового провода диаметром 0,2 мм, навитого на керамическую трубку диаметром 3,6 мм. Токковые и потенциальные выводы основного нагревателя выполнены из медной проволоки диаметром 0,2 мм. Для измерения температуры в канале 7 монтируется восемь медь-константовых термопар 6, расположенных попарно вдоль четырех радиальных взаимно перпендикулярных направлений. Дополнительные термопары 8 служат для контроля утечек тепла по электродам измерительных термопар 6. Электроды всех измерительных и дополнительных термопар выводятся через сквозные каналы 11 цилиндра 9.

Утечки тепла в осевом направлении компенсируются с помощью охранных цилиндров 1 и 9. В глухих каналах 2 цилиндра 1 размещены контрольные термопары 3. Аналогично размещены контрольные термопары в охранным цилиндре 9. Об отсутствии утечек тепла в осевом направлении свидетельствует нулевая разность температур между контрольными и измерительными термопарами. Утечки компенсируются охранными нагревателями 10 и 12.

Установка состоит из трех основных частей: камеры криостата (рис. 2), вакуумной системы (рис. 3) и измерительного стенда (рис. 4).

Методика измерений определялась в результате исследования возможных систематических погрешностей.

В процессе исследований обнаружены потери тепла основного нагревателя, вызываемые конвекцией гелия в зазорах между основным нагревателем и внутренним отверстием цилиндрического образца. Эти потери приводят к погрешности до 1,5%, которая полностью устраняется после герметизации внутреннего отверстия с размещенным в нем нагревателем.

Основными источниками систематических погрешностей являются различные термические сопротивления, расположенных на

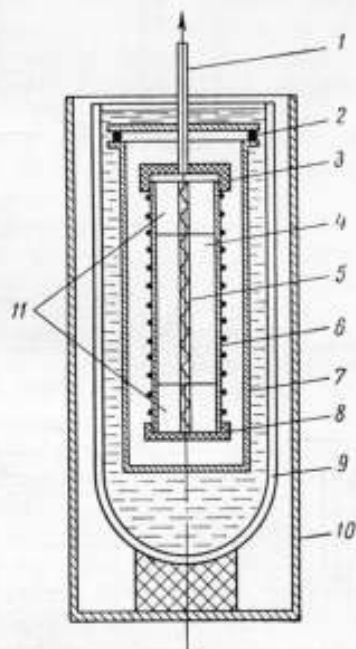


Рис. 2. Камера криостата:

1 — трубка из нержавеющей стали для откачки воздуха и вывода электродов; 2 — медное уплотняющее кольцо; 3 — верхняя крышка из фторопласта; 4 — образец исследуемого материала; 5 — основной нагреватель; 6 — медный корпус с фоновым нагревателем, служащий для вывода системы на разные температурные уровни; 7 — вакуумноплотный латунный стакан; 8 — нижняя крышка из фторопласта; 9 — сосуд Дьюара для жидкого азота; 10 — корпус сосуда Дьюара; 11 — охранные цилиндры с нагревателями.

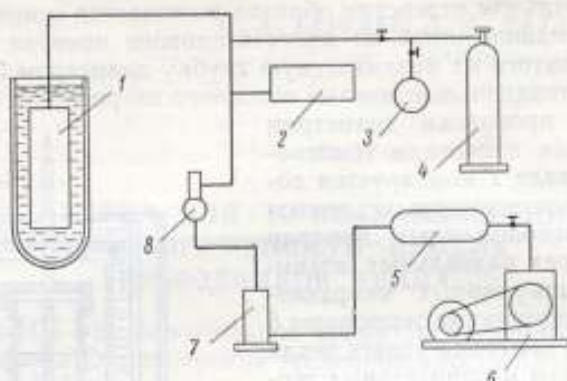


Рис. 3. Схема вакуумной системы:

1 — камера криостата; 2 — вакуумметр ВИТ1А; 3 — резонансная камера для поддержания постоянного давления в камере криостата; 4 — баллон с газообразным гелием; 5 — форбадлон; 6 — форвакуумный насос ВН-461М; 7 — диффузионный паромасляный насос ЦВ.1-100; 8 — азотная ловушка.

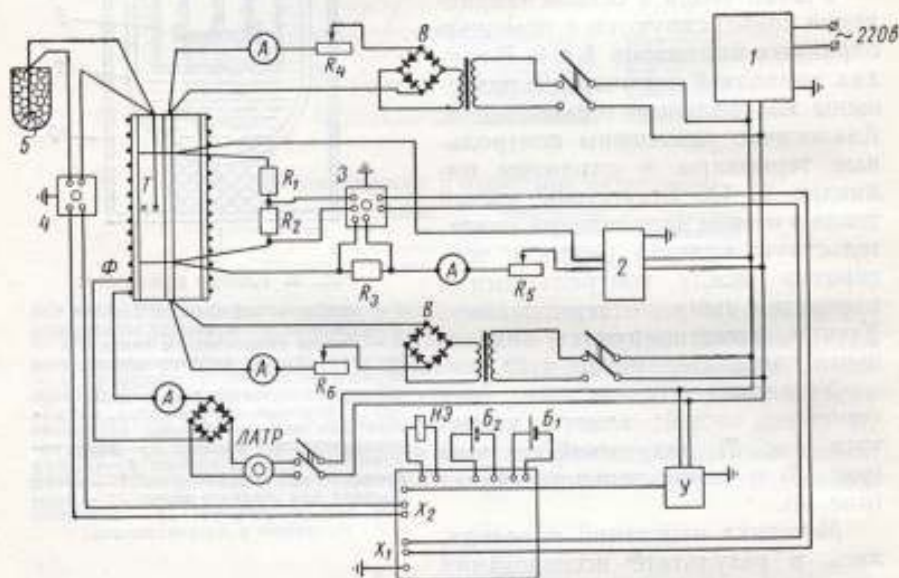


Рис. 4. Схема измерительного стенда:

1 — стабилизатор постоянного тока 2 СИД-2; 2 — стабилизатор постоянного тока П-136; 3, 4 — бестермочные переключатели (завод «Эталон», тип ПБ-12в); 5 — сосуд Дьюара для холодных спаев термомпар; $R_1 = 10^4$ ом, $R_2 = 10^4$ ом и $R_3 = 0,1$ ом — образцовые катушки сопротивления II класса; R_4 , R_5 и R_6 — регулировочные сопротивления; П — потенциометр типа Р 308 с усилителем У типа Ф 30Б.1; НЭ — нормальный элемент; Б₁ и Б₂ — батареи питания потенциометра; ЛАТР — автотрансформатор типа РНО-250-2; В — полупроводниковые выпрямители; Т — горячий спай термомпары; Ф — фоновый нагреватель.

наружной поверхности образца (за счет несовершенства контакта с внутренней поверхностью корпуса фонового нагревателя), неодинаковость термических сопротивлений измерительных термопар с образцом, а также различные температурных условий измерения и градуирования термопар. Указанные источники погрешностей приводят к тому, что начальное температурное поле образца неравномерно. В дальнейшем результирующую погрешность, вызываемую этими факторами, будем называть погрешностью неоднородности температурного поля.

Для исключения этой погрешности использовался принцип суперпозиции температурных полей, согласно которому, стационарные температурные поля, вызванные различными постоянно действующими источниками, складываются. Отсюда появляется возможность исключить погрешность неоднородности методическим путем: сначала необходимо зарегистрировать стационарное температурное поле при выключенных основном и охранных нагревателях, а затем включить нагреватели и зарегистрировать новое стационарное температурное поле. В рабочую формулу нужно подставить полученные разности температур, не содержащие погрешностей неоднородности. Существуют, по крайней мере, две возможности проверить справедливость сказанного. Во-первых, отсутствие учета погрешности неоднородности приводит к тому, что значения теплопроводности, измеренные в четырех радиальных направлениях, отличаются на 5—6%. При учете погрешности это отличие не превышает 2%. Во-вторых, измерения показывают, что неоднородность поля при выключенных основном и охранных нагревателях сохраняется одинаковой на всех температурных уровнях. Это означает, что источники неравномерности постоянны для одной серии опытов, характеризующейся неизменностью монтажа образца и охранных цилиндров в корпусе фонового нагревателя.

Другая систематическая погрешность может быть вызвана потерями тепла по электродам измерительных термопар, которые приводят к погрешности измерения величины q , подставляемой в рабочую формулу, и к погрешности измерения температуры в связи с нарушением температурного поля в точке измерения. В нашем случае эти погрешности не превышают 0,1 и 0,07% соответственно*.

Как показали расчеты, неисключенные остатки систематических погрешностей равны за счет: потерь тепла с торцов образца 0,18%; потерь тепла с торцов основного нагревателя 0,03%; потерь тепла по соединительным медным потенциометрическим проводам основного нагревателя 0,04%; притока тепла от токовых медных соединительных проводов основного нагревателя 0,07%; потерь тепла по электродам измерительных термопар 0,03%; из-за неточного определения длины рабочей части основного нагревателя, а следовательно, и его мощности 0,1%.

* См. стр. 187.

При расчете случайных погрешностей неисключенные остатки систематических погрешностей рассматривались как случайные с нормальным распределением.

Относительная случайная погрешность измерений рассчитывалась по формуле

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 + \left[\frac{\Delta \left(\ln \frac{r_2}{r_1}\right)}{\ln \frac{r_2}{r_1}}\right]^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left[\frac{\Delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}\right]^2}.$$

Мощность основного нагревателя измерялась потенциометрическим методом с погрешностью 0,01%. С учетом перечисленных неисключенных остатков систематических погрешностей $\frac{\Delta q}{q} = 0,15\%$.

Для прозрачных тел (полиметилметакрилат, стекла), которые являлись основными объектами исследования, радиусы $r_1 \approx 7$ мм и $r_2 \approx 17$ мм определялись при помощи микроскопа УИМ-21

с погрешностью 0,025 мм. Следовательно, $\frac{\Delta \ln \frac{r_2}{r_1}}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = 0,4\%$.

Чтобы обеспечить соответствие измеренных радиусов и положений термопар, в коническую часть глухого отверстия (рис. 5) помещались медные опилки для выравнивания температуры в зоне расположения спая термопары. Это позволяло относить измеренную температуру к точке, расположенной в центре отверстия.

Длина $L = 120$ мм исследуемого образца определялась с погрешностью 0,25 мм, т. е. $\frac{\Delta L}{L} = 0,2\%$.

Разности температур $t_2 - t_1 = 10$ град измерялись дифференциальными медь-константановыми термопарами с погрешностью $\frac{\Delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} = 0,5\%$.

Таким образом, расчетная предельная случайная погрешность измерений теплопроводности составила 1,1%.

На установке измерена теплопроводность полиметилметакрилата в интервале температур 90—300° К. Измерения проводились при трех различных мощностях центрального нагревателя, которые давали, соответственно, три различных расчетных перепада в образце — 5; 7,5 и 10 град, т. е. зависимость $\lambda = f(T)$ была получена для трех расчетных перепадов температур.

Сравнение экспериментальных результатов показывает, что систематические погрешности, связанные с потерями тепла от центрального нагревателя, отсутствуют. Все три серии измерений рассматривались как равнозначные, так как разброс экспериментальных точек для всех трех случаев не выходит за пределы погрешности метода. Обработка полученных данных по методу наи-

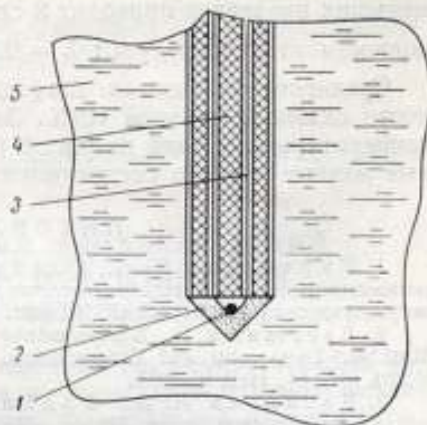


Рис. 5. Схема заделки термопар:

1 — спай термопар; 2 — засыпка из медных опилок; 3 — электроды термопар; 4 — керамическая двухканальная трубка; 5 — исследуемый образец.

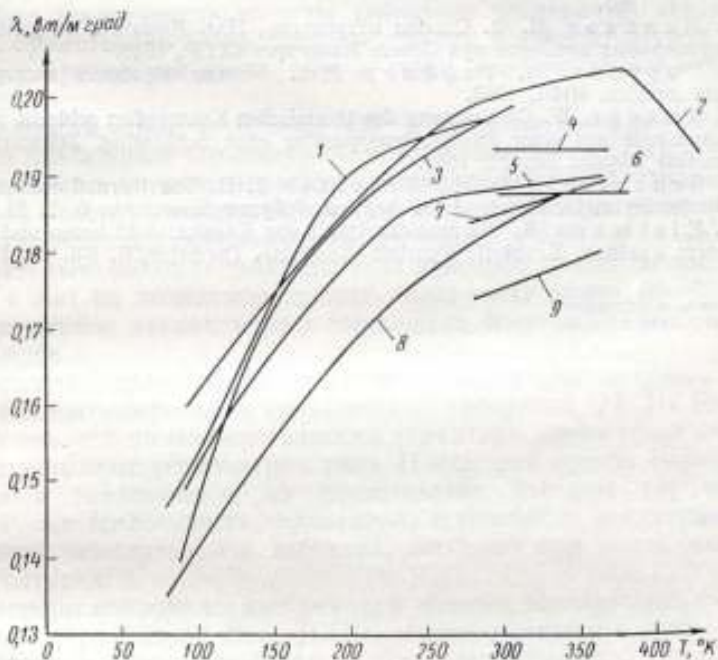


Рис. 6. Зависимость теплопроводности полиметилметакрилата от температуры по данным работ:

1, 8 — [1]; 2 — [1]; 3 — по нашим данным; 4 — [7]; 5 — [2]; 6 — [8]; 7, 9 — [9].

меньших квадратов приводит к следующей зависимости теплопроводности от температуры: $\lambda = 0,224 - \frac{7,550}{T}$.

Среднеквадратическая погрешность измерений теплопроводности оказалась равной 1,0%. Зависимость теплопроводности от температуры показана на рис. 6 (кривая 3). Как видно, полученные данные хорошо согласуются с литературными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириченко Ю. А., Олейник Б. Н., Чадович Т. З. Полиметилметакрилат — образцовое вещество для теплофизических испытаний. Труды метрологических институтов СССР, вып. 84 (144), Изд-во стандартов, 1966.
2. Eiermann K. Wärmeleitung von Kunststoffen in Abhängigkeit von Struktur, Temperatur und Vorgeschichte. Kunststoffe (Kunststoff-Institute. Darmstadt). Bd. 51, Heft 9, 1961.
3. Васильев Л. Л., Фрайман Ю. Е. Теплофизические свойства плохих проводников тепла. Минск, «Наука и техника», 1967.
4. Уайт Г. К. Экспериментальная техника в физике низких температур. Физматгиз, 1961.
5. Маликов М. Ф. Основы метрологии, Изд. Комитета по делам мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1949.
6. Уорсинг А., Геффнер Дж. Методы обработки экспериментальных данных, ИИЛ, 1953.
7. Кларре W. Bestimmung der thermischen Kenngrößen schlecht wärmeleitender Stoffe mit einer Zweiplattenapparatur ohne Schutzring. Zeitschrift für Angewandte Physik. Bd. 12, 1960.
8. Schoulberg R. H., Schetter J. H. The thermal conductivity of Poly (methylmetacrylate). J. of Applied Polymer Science, v. 6, N 23, 1962.
9. Eiermann K. Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen in festen und geschmolzenem Zustand. Kunststoffe Kunststoff-Institute. Darmstadt). Bd. 55, Heft 5, 1965.

Поступила в редакцию
26.1.1970 г.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При низкотемпературных измерениях теплоемкости малых количеств веществ (от долей грамма до нескольких граммов) особые требования предъявляются к методике измерений и аппаратуре. Конструкция микрокалориметра должна обеспечивать его минимальную теплоемкость во всем диапазоне температур. Одновременно существенно возрастают требования к адиабатичности, поскольку приходится иметь дело с очень малыми тепловыми эффектами.

В области температур ниже 300°K наиболее совершенным является платиновый термометр сопротивления типа ТСПН [1]. Он выпускается в двух модификациях (лабораторный и образцовый — рабочий эталон) и имеет абсолютную погрешность $\pm 0,01$ град при гарантированной стабильности от $\pm 0,005$ до $\pm 0,001$ град. Однако сравнительно большие габариты этих приборов (длина 50 мм, диаметр 4 мм) не позволяют создать калориметр менее 10—20 см³ при принятом расположении термометра непосредственно в калориметре.

Для микрокалориметров меньших размеров обычно приходится изготавливать термометр уменьшенных габаритов [2]. Не говоря уже о том, что по метрологическим характеристикам такие термометры уступают термометрам типа ТСПН, они сугубо индивидуальны и изготовление их представляет большие трудности. К тому же теплоемкость термометра, встроенного в калориметр, является нежелательной добавкой, особенно при очень низких температурах.

Размеры микрокалориметров (при условии использования стандартных термометров типа ТСПН) можно уменьшить, разместив термометр в отдельном блоке внутри адиабатической оболочки. При помощи специального нагревателя и батареи дифференциальных термодатчиков температура блока поддерживается равной температуре калориметра с точностью, обеспечиваемой системой регулирования. Однако из-за выделяемого термометром тепла и изменения вследствие этого температуры термометра во времени (температурный ход) равенства температур блока (термометра) и калориметра можно достигнуть лишь при подаче в калориметр

постоянной мощности

$$\frac{dQ_1}{d\tau} \geq \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{dQ_2^*}{d\tau}, \quad (1)$$

где C_1 — теплоемкость калориметра; C_2 — теплоемкость блока с термометром; $\frac{dQ_2^*}{d\tau}$ — мощность, выделяемая термометром. Применение для этой цели регулируемого теплостока от блока за пределы адиабатической оболочки нежелательно из-за нарушения изотермичности блока и ухудшения адиабатичности всей системы.

Необходимая избыточная мощность $\frac{dQ_1}{d\tau}$, которая в начальном и конечном периодах калориметрического опыта незначительно превышает величину $\frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{dQ_2^*}{d\tau}$, может оказаться недостаточной в главном периоде, особенно после выключения измерительного ** нагрева.

Дело в том, что после выключения измерительного нагрева температура калориметра (с образцом) может резко снизиться в процессе выравнивания тепла в образце. Поскольку внутри адиабатической оболочки нет теплостоков и выделившееся тепло не рассеивается, то искусственно снизить температуру блока невозможно. Следовательно, температурный ход калориметра на всех этапах опыта, включая выравнивание, должен быть положительным. Это означает, что по абсолютной величине теплоподвод $\frac{dQ_1}{d\tau}$ должен превышать максимальный тепловой поток от стенок калориметра к образцу. Однако так как при этом существенно ухудшается адиабатичность и в большинстве случаев скорость спада температуры после измерительного нагрева можно сравнить со скоростью самого нагрева, то измерения оказываются возможны только при фоновой мощности, близкой к мощности измерительного нагрева, т. е. только в неравновесных условиях.

Авторами разработана схема, в которой термометр (ТСПН-2Б) вынесен на адиабатическую оболочку. Оболочка имеет достаточно хорошую тепловую связь с окружающим пространством, поэтому тепловыделение термометра не вносит дополнительных трудностей.

Схема адиабатического микрокалориметра с термометром на адиабатической оболочке приведена на рис. 1.

Калориметр 13 представляет собой медный цилиндр (толщина стенки $\sim 0,1$ мм) диаметром 16 мм и высотой 17 мм с крышкой из меди (толщина $\sim 0,2$ мм). В крышку впаян капилляр 11 для заполнения калориметра гелием. Нагреватель из константановой проволоки диаметром 0,05 мм размещен на внешней поверхности

* Без учета теплообмена калориметра и блока с окружающим пространством.

** Это определение введено, чтобы отличить подачу мощности во время калориметрической ступеньки от постоянного теплоподвода $\frac{dQ_1}{d\tau}$.

калориметра, которая для уменьшения тепловых потерь оклеена тонкой папиросной бумагой и станиофом. Масса калориметра $\sim 3,8$ г, внутренний объем 3 см³. Калориметр размещен внутри адиабатической оболочки-экрана 2 с собственным нагревателем на внешней поверхности. К внешней поверхности экрана в специальную канавку впаяна медная трубка, в которую вставлен термометр 3.

Внутренняя поверхность экрана посеребрена и отполирована. Температура экрана поддерживается равной температуре калориметра. Датчиком разбаланса температур является батарея из четырех медь-константановых термопар, расположенных на экране 4.

Использование батарей из четырех термопар не только повышает чувствительность датчика, но учитывает и усредняет возможное влияние градиентов температуры на поверхностях калориметра и экрана 2. Нуль-индикатором служит микровольтамперметр Ф116/1 с чувствительностью $1,5 \cdot 10^{-8}$ в, что позволяет регулировать температуру экрана с чувствительностью до $2 \cdot 10^{-4}$ град.

Адиабатический экран размещен внутри следующего экрана 10, обеспечивающего одинаковый тепловой режим экрана 4 во всем диапазоне температур.

Экран 10 должен иметь достаточно черные поверхности, однако в нашем распоряжении имелся лишь экран с полированной внутренней поверхностью, что не позволило из-за тепловыделения термометра осуществить измерения при температурах ниже 84° К с азотной ванной.

Как обычно, в адиабатическом низкотемпературном калориметре кольца 8, 9 служат для регулирования температуры подводящих проводов. Температура кольца 9 поддерживается близкой к температуре экрана 2, а температура кольца 8 — близкой к температуре экрана 10.

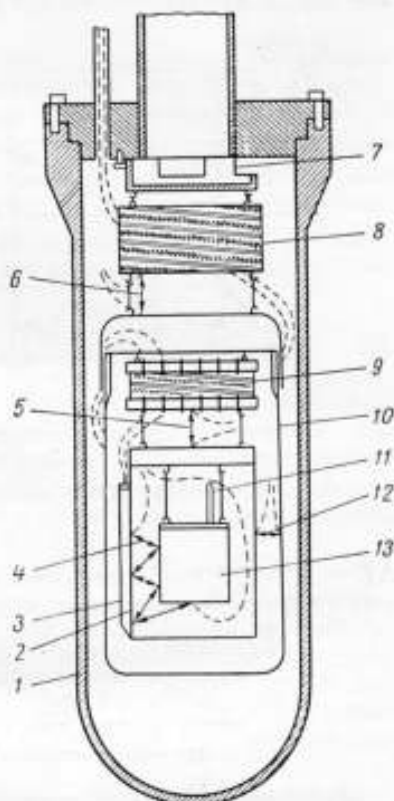


Рис. 1. Схема внутренней части установки:

1 — вакуумная рубашка; 2 — адиабатический экран; 3 — термометр; 4, 5, 6 и 12 — дифференциальные термопары; 7 — ловушка излучения; 8 — большое кольцо; 9 — малое кольцо; 10 — следящий экран; 11 — капилляр; 13 — калориметр.

Все измерительные провода проклеены по поверхностям экранов 2, 10 и колец 8, 9 для уменьшения паразитных тепловых потоков.

По известным методикам (например, [2]) при температуре $T \sim 250^\circ \text{K}$ и чувствительности регулирования температуры экрана

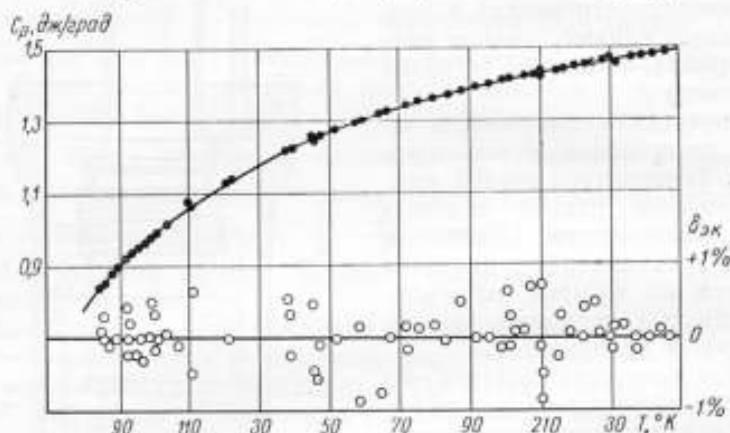


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости микрокалориметра.

$\Delta T = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ град были оценены следующие предельные паразитные тепловые потоки внутри адиабатического экрана:

Излучением $\dot{q}_{\text{изл}}$, ат	$\approx 7 \cdot 10^{-8}$
По измерительным проводам $\dot{q}_{\text{пр}}$, ат	$\approx 3 \cdot 10^{-8}$
Через остаточный газ:	
между калориметром и экраном 10 \dot{q}_r , ат	$\approx 2 \cdot 10^{-8}$
между калориметром и экраном 2 \dot{q}_r , ат	$\approx 2 \cdot 10^{-11}$

Величиной \dot{q}_r можно пренебречь. Потоки $\dot{q}_{\text{изл}}$ и $\dot{q}_{\text{пр}}$ меняются с изменением ΔT , поток \dot{q}_r остается практически постоянным и пропорциональным разности температур калориметра и экрана 10.

Максимальное температурное изменение во времени обусловлено всеми паразитными потоками в наиболее неблагоприятных условиях (постоянство и одинаковая направленность потоков $\dot{q}_{\text{изл}}$ и $\dot{q}_{\text{пр}}$) при теплоемкости калориметра $C \sim 1$ дж/град составляет

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum \dot{q}_i}{C} = \begin{cases} \frac{1}{C} (\dot{q}_{\text{изл}} + \dot{q}_{\text{пр}} - \dot{q}_r) \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ град/час} \\ \frac{1}{C} (-\dot{q}_{\text{изл}} - \dot{q}_{\text{пр}} - \dot{q}_r) \approx -4 \cdot 10^{-4} \text{ град/час.} \end{cases} \quad (2)$$

Относительная погрешность измерений теплоемкости при ширине калориметрической ступеньки около 1 град, оцененная по

методике [2], составляет $\delta_{расч} \approx 0,15\%$, что хорошо согласуется с отклонением экспериментальных точек.

Возможна некоторая систематическая погрешность, обусловленная небольшой неизотермичностью экрана 2 (перегрев экрана вблизи термометра по отношению к противоположной стенке не превышал $2 \cdot 10^{-3}$ град).

Результаты измерений собственной теплоемкости (теплового эквивалента) калориметра представлены на рис. 2. В нижней части рисунка приведено отклонение точек от графически сглаженной кривой. При этом среднее отклонение $\bar{\delta}$ составляет $\pm 0,22\%$, а среднеквадратическое отклонение — $0,33\%$. В результате машинной обработки данных по методу наименьших квадратов получено значение $\bar{\delta} = 0,22\%$ и среднеквадратическое отклонение $0,09\%$. При этом зависимость теплоемкости от температуры имеет вид

$$C(T) = 1,2315 + 0,001084T + \frac{37,793}{T} - \frac{11\,066}{T^2} + \frac{276\,360}{T^3}. \quad (3)$$

Анализ отклонения отдельных точек от кривой 2 позволил установить, что из 78 точек 19 имеют отклонения более $0,4\%$. Из точек с $\Delta T \leq 0,35$ град — 8, что составляет 50% от общего числа точек с $\Delta T \leq 0,35$ град; точек с $\Delta T \geq 3,5$ град. — 7 (25% от общего). Следовательно, оптимальная ширина калориметрической ступеньки лежит в пределах $0,35$ — $3,5$ град.

Увеличение погрешности измерений при малых ΔT объясняется, по-видимому, нестабильностью термометра. Если исходить из полученной погрешности измерений теплоемкости, эта нестабильность не превышает $0,0015$ град. При больших температурах, требующих повышенной скорости нагрева (поскольку время нагрева не должно быть слишком большим), трудно обеспечить адиабатический режим, что приводит к некоторому увеличению погрешности.

Заметим, что среднее отклонение точек с шириной калориметрической ступеньки $0,35^\circ < T < 3,5^\circ$ составляет $\bar{\delta} \approx 0,1\%$, что, очевидно, является характерной погрешностью данной методики.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12877—67, Изд-во стандартов, 1967.
2. Воронель А. В., Гарбер С. В., Мамницкий В. М., Щекочихина В. В. Разработка методики калориметрических измерений на малых количествах веществ в интервале температур 14 — 300° К. Труды метрологических институтов СССР, вып. 92 (152), Изд-во стандартов, 1967.

Поступила в редакцию
20. XI. 1969 г.

ТИРИСТОРНЫЕ УСИЛИТЕЛИ МОЩНОСТИ В СИСТЕМАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

В большинстве случаев при автоматическом регулировании температуры мощность регулятора оказывается недостаточной, поэтому на его выходе ставятся магнитные, полупроводниковые, машинные, ламповые или тиристорные усилители мощности. В данной статье обобщен опыт ВНИИМ по созданию и эксплуатации тиристорных усилителей мощности в системах автоматического регулирования температуры.

Наиболее перспективной является ориентация на Государственную систему приборов (ГСП), так как входящие в нее функциональные блоки позволяют составлять САР с различными законами регулирования и имеют согласованные входные и выходные параметры*. Электрическая ветвь ГСП располагает в настоящее время рядом регуляторов и корректирующих приборов для реализации всех законов регулирования, выдающих на своем выходе унифицированный сигнал постоянного тока, изменяющийся от 0 до 5 мА на нагрузку до 2,5 кОм. К ним, в частности, относятся регуляторы Р111 и корректирующие приборы типа КП1. Выбор в качестве усилителей мощности тиристорных усилителей не является случайным. В тех случаях, когда требуется получить на нагревательных устройствах сотни ватт и более и не предъявляется особых требований к форме кривой напряжения и тока, тиристорные усилители по своим возможностям значительно превосходят другие типы усилителей, так как обладают малыми габаритами, высокой надежностью, быстродействием и широким диапазоном изменения выходной мощности.

Тиристор представляет собой управляемый полупроводниковый вентиль и является полупроводниковым аналогом управляемых ионных приборов—тиратронов. Принцип действия тиристорных и методы управления ими достаточно полно освещены в литературе [1—4].

Если тиристор, нагрузкой которого являются нагревательные устройства, питать переменным или пульсирующим напряжением $U_{\text{пит}}$, то для изменения среднего тока через нагрузку необходимо изменять время подачи на управляющий электрод сиг-

* См. стр. 218.

нала $U_{упр}$, достаточного для открытия тиристора. Это осуществляется с помощью различных схем управления [2, 4]. Принцип построения таких схем зависит от требований, предъявляемых к ним, от условий эксплуатации тиристорных устройств, характера нагрузки, требований к линейности выходного тока и формы питающего напряжения. Большинство схем управления сложны по устройству. Их сборка и настройка требует достаточно высокой квалификации [3, 5]. Нами при выборе и разработке схем управления тиристорных усилителей принимались во внимание только те требования, которые предъявляются к усилителям мощности в САР температуры. Так как теплоотдача приблизительно пропорциональна температуре объекта, а следовательно, и мощности, выделяемой на нагревателях, то для точности работы линейных схем САР желательно, чтобы выходная мощность тиристорного усилителя линейно зависела от величины выходного сигнала регулятора. Если усилитель мощности работает совместно с ПИ-или ПИД-регулятором, то не вызывают опасений медленные изменения параметров усилителя из-за температурных колебаний или естественного старения отдельных элементов, так как регулятор успевает изменить величину выходного сигнала таким образом, чтобы скомпенсировать влияние нестабильности параметров отдельных элементов схемы управления и усилителя в целом.

Для управления тиристорами был выбран принцип фазового управления [4, 5], как наиболее простой в схемном решении и вполне устраивающий по своим возможностям при регулировании температуры. При фазовом методе к управляющему электроду тиристора прикладывается положительная полуволна переменного или пульсирующего напряжения, фаза которого может изменяться по отношению к фазе питающего анодного напряжения $U_{ант}$. При этом изменяется момент открытия тиристора, угол отпирания α , и начиная с этого момента и до конца положительной полуволны анодного напряжения тиристор находится в открытом состоянии.

Для изменения фазы управляющего сигнала наиболее целесообразно использовать фазовращатели из RC-элементов, аналогичные тем, какие применяются для управления тиратронами. На рис. 1 показан вариант такой схемы управления. Схема обеспечивает изменение угла отпирания тиристора α в пределах всего полупериода (180°). Изменение фазы управляющего напряжения осуществляется изменением сопротивления R . Очевидно, что частота напряжений $U_{ант}$ и U_1 должна быть одинаковой. Чтобы

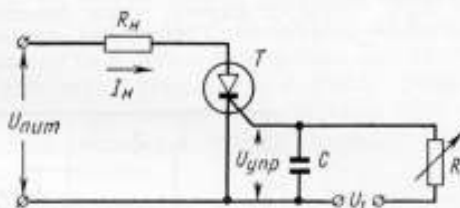


Рис. 1. Вариант схемы фазового управления тиристором на элементах RC.

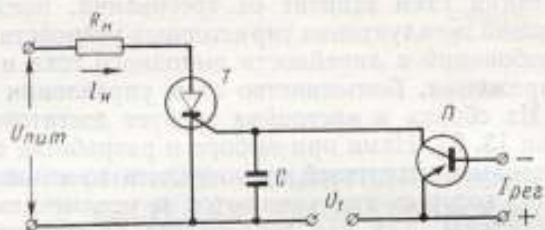


Рис. 2. Вариант схемы фазового управления тиристором на транзисторе.

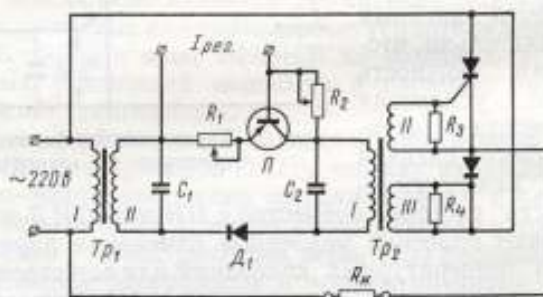


Рис. 3. Электрическая схема усилителя с питанием от сети 220 в, 50 гц.

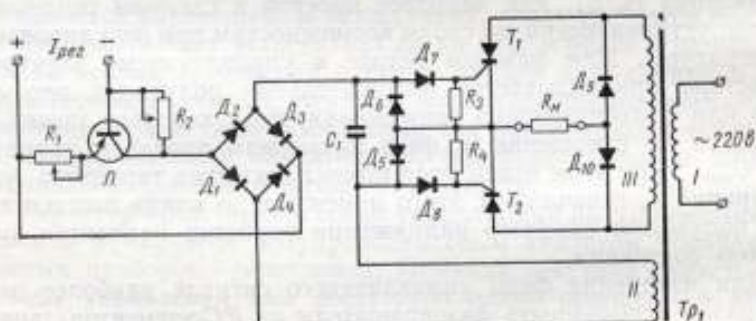


Рис. 4. Электрическая схема усилителя с трансформатором питания.

средний ток, протекающий через нагрузку I_n , изменялся как функция выходного сигнала регулятора $I_{рег}$, достаточно обеспечить $R = f(I_{рег})$. Это условие реализуется, если вместо сопротивления R поставить транзистор, на переход которого коллектор—база подается сигнал постоянного тока $I_{рег}$ с выхода регулятора. Вариант схемы представлен на рис. 2. Такие схемы фазового регулирования не позволяют получить линейную зависимость I_n от $I_{рег}$ во всем диапазоне изменения угла отпирания α . Но как указывалось, для нашего случая важно иметь линейную зависимость выходной мощности от $I_{рег}$. Исследование выходных характеристик показало, что зависимость выходной мощности от $I_{рег}$ очень близка к линейной, за исключением верхнего предела мощности. Нелинейный участок составляет примерно 15% от всего диапазона изменения мощности и легко может быть исключен из рабочего диапазона путем соответствующего уменьшения сопротивления нагревателей. Практические схемы тиристорных усилителей мощности представлены на рис. 3 и 4, а спецификация примененных деталей приведена в таблице.

Обозначения по схеме	Тип	Номинальные данные	Примечания
R_1	ППЗ-100	100 ом	—
R_2	ППЗ-15к	15 ком	—
R_3	МЛТ-1	100 ом	—
R_4	МЛТ-1	100 ом	—
C_1	ЭГЦ	200 мкф/30 в	—
C_2	ЭГЦ	200 мкф/30 в	—
$D_9; D_{10}$	Д246	—	Выбираются в зависимости от I_n и $U_{пит}$
D_1-D_8	Д226Б	—	Замена на любые типы Д226
Π	П203Э	—	Замена на П201—П203
$T_1; T_2$	КУ202Л	—	На рис. 4. Д238Б.
Tr_1	—	—	Должен обеспечивать на обмотке II напряжение 15—20 в, а на обмотке III — допустимое напряжение.
Tr_2	—	—	III 20×20, $W_1 = W_2 = 400$ витков, провод ПЭЛ, $\varnothing 0,7$.

Усилитель, который можно назвать также управляемым выпрямителем, состоит из силовой части и схемы управления. Силовая часть представляет собой двухполупериодный выпрямительный мост, два плеча которого составлены из диодов D_9 и D_{10} , а два других — из тиристоров T_1 и T_2 . Регулируя величину среднего тока через тиристоры, тем самым регулируем величину тока на выходе моста, т. е. на нагрузке.

В схеме, представленной на рис. 3, тиристоры по своим параметрам допускают подачу питающего напряжения непосредственно

от сети 220 в. Отсутствие силового трансформатора, который рассчитывается на выходную мощность усилителя, в значительной мере упрощает и удешевляет изготовление усилителя. В случае подсоединения заземленного нагревателя необходим разделительный трансформатор.

Если тиристоры рассчитаны на работу при напряжении менее 220 в, то применяется схема с понижающим трансформатором (рис. 4), который одновременно гальванически отделяет сеть от нагревателя. Такая схема допускает подсоединение заземленных нагревателей. Схема рис. 3 имеет две отдельные обмотки управления, что позволяет осуществить соединение тиристоров, исключая необходимость в силовых диодах и диодах, разделяющих цепи управления.

Назначение элементов на схемах рис. 3 и 4 следующее. Потенциометром R_1 , стоящим в цепи отрицательной обратной связи, изменяется верхний предел тока коллектора и тем самым начальное значение угла отпирания α , а следовательно, и максимальное значение I_n . Потенциометром R_2 устанавливается такой начальный ток коллектора, чтобы тиристоры начинали открываться при значении входного сигнала $I_{рег}$, близком к нулю. Сопротивления R_3 и R_4 в цепях управления исключают случайные (ложные) включения тиристоров и ставятся в соответствие с инструкцией по эксплуатации тиристоров.

Конденсаторы C_1 и C_2 , как уже указывалось, служат для сдвига фаз сигнала управления по отношению к $U_{пит}$. Наличие двух конденсаторов вызвано необходимостью формирования наклона переднего и заднего фронтов пульсирующего напряжения на первичной обмотке Tr_2 . При одном конденсаторе изменения углы отпирания α не одинаковы для каждого из тиристоров и в нагрузке наблюдается скачок тока.

Диоды $D_1 - D_4$ служат для разделения управляющих цепей тиристоров и обеспечивают подачу управляющего сигнала на тот тиристор, к аноду которого в данный полупериод приложен положительный потенциал питающего напряжения. При сборке следует обратить внимание на необходимость синфазности питания и управления тиристоров. Трансформатор Tr_1 предназначен для питания схемы управления. Обмотка II рассчитывается на напряжение 15—20 в и мощность 1—2 вт.

Трансформатор Tr_2 служит для исключения гальванической связи между сетью и выходом регулятора, так как в регуляторах КП1 и Р111 выход гальванически связан с корпусом. В первичной обмотке трансформатора Tr_2 протекает значительная постоянная составляющая тока, что приводит к насыщению сердечника и снижению тока управления. В связи с этим площадь сечения сердечника трансформатора берется из расчета трех-пятикратного запаса мощности. Практика показывает, что эта площадь должна быть не менее 4 см².

Описанные схемы применялись для управления различными тиристорами малой и средней мощности (Д235, Д238, 2У201, КУ202).

Для предохранения от нагрева тиристоры необходимо ставить на теплоотводящие радиаторы. Опыт показал, что радиаторы с площадью теплообмена 500—600 см² обеспечивают температуру тиристоров в допустимых пределах при длительной работе и максимальных токах. Тиристоры и силовые цепи создают значительные электрические помехи, поэтому их надо тщательно экранировать. У созданных во ВНИИМ тиристорных усилителей мощности не наблюдалось отказов при эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полупроводниковые приборы и их применение. Под ред. Я. А. Федотова, вып. 19. «Советское радио», 1968.
2. Иванчук Б. П., Лимман Р. А., Тугинов Б. Я. Электроприводы с полупроводниковым управлением. Тиристорные усилители в схемах электропривода. «Энергия», 1966.
3. Джентри Ф., Гутцвиллер Ф., Головьяк Н., Фон Застров Э. Управляемые полупроводниковые вентили. Пер. с англ. под ред. В. М. Тучкевича, «Мир», 1967.
4. Бруфман С. С., Трофимов Н. А. Тиристорные переключатели переменного тока, «Энергия», 1969.

Поступила в редакцию
11.11.1970 г.

ВОЗДУШНЫЙ ТЕРМОСТАТ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ ПРИБОРОВ

При эксплуатации электронных и механических приборов высокой точности необходимо знать влияние окружающей температуры на их технические характеристики. Температурные испытания приборов проводятся в различных термостатирующих устройствах, одно из которых, созданное во ВНИИМ, описано ниже.

При разработке термостатирующего устройства особое внимание уделялось тому, чтобы оно по возможности было универсальным, т. е. было пригодно для температурных испытаний широкого круга приборов и обеспечивало установление различных температурных режимов. С этой целью в качестве термостатируемой среды выбран воздух, а система автоматического регулирования (САР) обеспечивает как поддержание температуры в термостате на заданном уровне, так и изменение ее по различным программам.

Конструктивно устройство выполнено в виде двух отдельных узлов: собственно термостата с вентилятором и стойки с приборами, входящими в САР. Схема термостата приведена на рис. 1. Внутренний объем камеры 1 термостатируется за счет продувания через нее воздуха, нагретого до заданной температуры. Циркуляция воздуха осуществляется по замкнутой системе, в результате чего расход энергии, идущей на нагрев воздуха, снижается по сравнению с вариантом с забором воздуха из окружающего пространства. Кроме того, уменьшается влияние внешних условий.

Средняя часть камеры термостата в виде тороидального кольца 2 выполняет роль воздухораспределительного устройства. Внутренняя стенка кольца сделана из мелкоячеистой сетки 8. Так как сопротивление сетки воздушному потоку намного больше сопротивления канала кольца, то давление воздуха по всей длине кольца 2 выравнивается, и в камеру 1 он поступает равномерно по всему периметру.

Опытным путем установлено, что при сечении кольца 2, равном 50×80 мм, оптимальной является сетка № 4 по ГОСТ 3826—47. Следует отметить, что чем гуще сетка, тем равномернее давление, а следовательно, и скорость входящего в камеру воздуха. Однако при этом возрастает динамическое сопротивление потоку воздуха, и для создания необходимой скорости воздуха надо ставить более мощный вентилятор.

Приведем ориентировочный расчет скорости движения воздуха в воздуховоде, которая обеспечивает заданный градиент температур в камере 1 при заданных тепловыделении прибора и конструктивном размере воздуховода 3.

При термостатировании воздушный поток должен уносить все тепло W , выделяемое испытуемым прибором. Уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$W = SV\rho C (t_{вх} - t_{вых}),$$

где S — сечение воздуховода; V — скорость воздуха в воздуховоде; ρ и C — соответственно плотность и удельная теплоемкость воздуха; $t_{вх}$ и $t_{вых}$ — соответственно температура входящего и выходящего из камеры воздуха.

Из уравнения теплового баланса следует, что объемный расход воздуха должен быть равен

$$SV = \frac{W}{\rho C (t_{вх} - t_{вых})}.$$

При температуре 40°C $\rho = 1,1 \text{ кг/м}^3$ и $C = 1 \cdot 10^3 \text{ дж/кг} \cdot \text{град}$. Учитывая требования стабильности температуры, принимаем $t_{вх} - t_{вых} = 0,2 \text{ град}$. Задаваясь из конструктивных соображений значением $S = 0,075 \text{ м}^2$ (диаметр воздуховода $0,1 \text{ м}$), получаем

$$V = \frac{W}{\rho C (t_{вх} - t_{вых})} = \frac{50}{0,075 \cdot 1,1 \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 0,2} = 3,3 \text{ м/сек},$$

$$\text{т. е. } SV = 0,075 \cdot 3,3 = 0,25 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Так как объем камеры 1 термостата составляет $0,22 \text{ м}^3$, смена воздуха в камере происходит менее чем за секунду. Этим временем определяется инерционность термостата, от которого во многом зависит качество регулирования температуры [1]. Такое значение постоянной объекта вполне удовлетворительно, так как оно соизмеримо с аналогичными параметрами других звеньев системы регулирования (термопар, нагревателей).

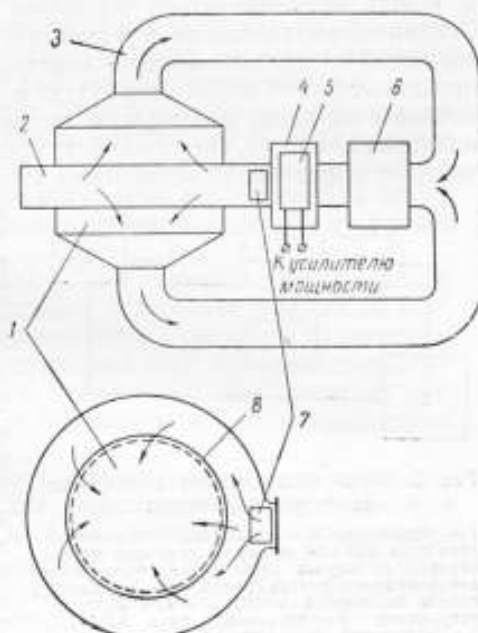


Рис. 1. Схема термостата:

1 — камера; 2 — торондальное кольцо; 3 — воздуховод; 4 — нагревательная камера; 5 — нихромовый нагреватель; 6 — вентилятор; 7 — выравнивающий пакет; 8 — сетка.

Для обеспечения требуемого объемного расхода воздуха применен вентилятор 6 типа Ц4-70 № 2, 5, производительность которого зависит от динамического сопротивления потоку воздуха и может регулироваться подбором числа оборотов двигателя. Основное сопротивление в термостате создается сеткой 8, воздуховодами 3 и выравнивающим пакетом 7. Выравнивающий пакет, представляющий собой свернутую в рулон металлическую сетку, помещен на входе воздушного потока в распределительное торoidalное кольцо 2. Он улучшает перемешивание воздуха и предотвращает образование воздушных струй с различными температурами, которые, обдувая датчики температуры (термопары), затруднили бы работу системы автоматического регулирования.

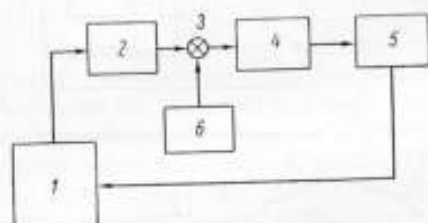


Рис. 2. Блок-схема системы автоматического регулирования:

1 — термостат; 2 — усилитель постоянного тока типа И37 для усиления сигналов термопары (в случае применения термометра сопротивления вместо усилителя 2 должен стоять балансный мост); 3 — суммирующее устройство; 4 — регулятор типа КРП-ТД; 5 — усилитель мощности; 6 — программный датчик типа ПД44-УМ.

Нагреватель рассчитан на мощность, которая должна компенсировать потери тепла за счет теплообмена термостата с окружающей средой при максимальных разностях между температурами термостата и окружающей среды и обеспечивать при этом максимальную скорость подъема температуры, предусмотренную техническими характеристиками.

Величина теплообмена зависит при данных конструктивных размерах от материала и толщины слоя теплоизоляции. Выбор толщины слоя теплоизоляции должен обеспечивать заданную техническими характеристиками скорость снижения температуры при минимальной разности между температурой в термостате и температурой окружающей среды. Опытным путем была подобрана толщина изоляции из поролонa 15 мм, обеспечивающая снижение температуры со скоростью 10 град/час при температуре в термостате 35° С и температуре окружающей среды не выше 30° С.

Естественно, что при больших перепадах температур может быть реализована программа, предусматривающая и большие скорости снижения температуры в термостате. Блок-схема системы автоматического регулирования представлена на рис. 2.

Э. д. с. терморпары, пропорциональная температуре в термостате, поступает на вход усилителя 2. Компенсационное устройство усилителя позволяет компенсировать 975% выбранного предела усиления, что дает возможность работать на пределе, в девять раз меньшем входного сигнала. Изменение входного сигнала на величину, равную выбранному пределу усиления, вызывает изменение выходного тока усилителя от 0 до 5 ма на нагрузке 800 ом.

Выходной сигнал с усилителя 2 поступает на вход суммирующего устройства 3. С этим сигналом алгебраически складывается сигнал, поступающий с задатчика 6. Результирующий сигнал поступает на регулятор 4. При этом регулятор, воздействуя на термостат 1, поддерживает указанную алгебраическую сумму равной нулю.

Таким образом, часть сигнала э. д. с. термобатарей компенсируется с помощью компенсационного устройства усилителя И37. Нескомпенсированная часть сравнивается с сигналом задатчика 6 и автоматически поддерживается равной ему. Следовательно, изменяя величину компенсации на усилителе 2 или величину сигнала задатчика, можно задавать различную э. д. с. термобатарей, т. е. температуру в термостате.

Выходной сигнал регулятора 4, с помощью которого осуществляется воздействие на термостат, представляет собой токовый сигнал, изменяющийся от 0 до 5 ма. Этот сигнал усиливается на тиристорном усилителе мощности от 5 до 800 вт. Нагрузкой тиристорного усилителя являются расположенные внутри термостата нихромовые нагреватели.

Для изменения температуры в термостате по программе на суммирующее устройство 3 подается сигнал от задатчика 6, изменяющийся во времени. Изменение сигнала во времени задается с помощью профилированного диска.

Более подробные сведения о технических характеристиках и принципе работы усилителя И37, регулятора КП1-ТД и программного задатчика ПД44-УМ можно найти в соответствующих инструкциях по эксплуатации.

Система автоматического регулирования составлена из приборов, серийно выпускаемых отечественной промышленностью и входящих в Государственную систему приборов (ГСП).

Конструкция термостата и система автоматического регулирования обеспечивают следующие технические характеристики термостатирующего устройства:

Рабочий объем	0,22 м ³
Термостатируемая среда	воздух
Интервал термостатируемых температур:	
нижний	на 5 град выше температуры окружающей среды
верхний	80° С
Задание температуры	ступенчатое, через 2,5 град в режиме термостатирования

Изменение температуры по программе:			
при снижении	со	скоростью не более 10 град/час	более
при возрастании	со	скоростью не более 20 град/час	более
Точность поддержания температуры	не менее $\pm 0,1$ град	во всем интервале температур	
Допускаемое тепловыделение испытуемого прибора		не более 50 вт	
Питание	от	сети переменного тока 220 в, 50 гц	
Потребляемая мощность при максимальной скорости подъема температуры . .		не более 1,8 квт	

Поступила в редакцию
11.11.1970 г.

**АВТОМАТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ
КАЛОРИМЕТРА СЖИГАНИЯ**

При массовых измерениях теплоты сгорания различных продуктов, в том числе топливных, важно обеспечить не только точность результатов, но и скорость их получения. Последняя может быть повышена путем автоматизации регистрации температуры калориметра и управления калориметрическим опытом, а также машинной обработки результатов.

Автоматическая запись сравнительно большого диапазона изменения температуры калориметрической системы должна производиться с высокой чувствительностью. Этого можно достигнуть применением широкой ленты самописца или последовательной компенсацией измеряемого сигнала. В первом случае расширение пределов измерения требует увеличения размеров прибора. Недостатком второго метода является то, что при переключении диапазонов стрелка прибора, дойдя до конца шкалы, возвращается к ее началу, и записываемая кривая претерпевает разрыв как по времени, так и по величине.

Одним из технических решений является калориметр для массовых измерений ИКА производства ФРГ. Температура калориметра может измеряться либо визуально по термометру Бекмана, либо автоматически регистрироваться на ленте самописца с использованием в качестве термоприемника платинового термометра сопротивления ($R_0 = 200 \text{ ом}$). Чувствительность записи $0,014 \text{ град/мм}$. Ширина ленты прибора (70 мм) соответствует температурному интервалу в 1 град . Имеющийся в приборе механизм позволяет регистрировать температурный подъем до 3 град ; при этом целые числа фиксируются сигнальными лампами. Температурные изменения изображаются в виде кривой пунктирной линии, которая наносится пером прибора на диаграммную ленту. Однако в главном периоде, когда температура быстро возрастает, кривая практически отсутствует, перо делает большие пропуски, а на возрастание температуры указывают сигнальные лампы. Таким образом, участок кривой, соответствующий главному периоду, является условным. С помощью блока управления можно задавать различную продолжительность начального, главного и конечного периодов опыта с автоматическим включением и выключением цепи зажигания аппаратуры. Погрешность определения темпе-

ратурного подъема в калориметре при записи на диаграммной бумаге составляет не менее $\pm 0,4\%$.

Таким образом, с помощью описанного прибора нельзя записать калориметрический процесс в виде непрерывной линии, по которой можно было бы с достаточной точностью определить значение измеряемой температуры в любой момент времени.

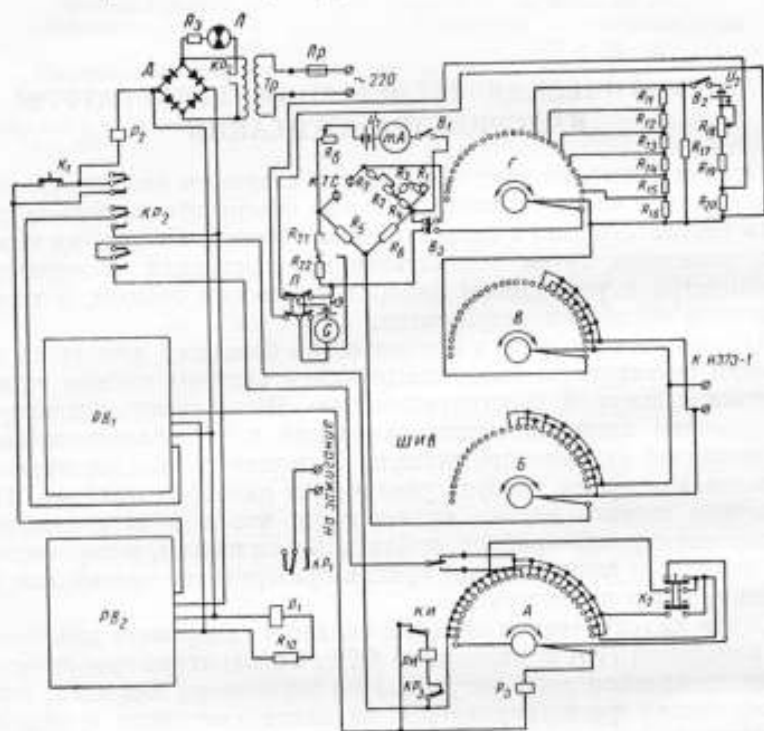


Рис. 1. Электрическая схема устройства для автоматического управления калориметрическим опытом:

РН, КИ — реле и контакты шагового искателя; *P₁, P₂, P₃* — реле с контактами *KP₁, KP₂, KP₃*; *U₂* — элемент 1,6 ФМЦ-У-3,2; *D* — диод; *Tr* — трансформатор; *Pr* — предохранитель; *B₁-B₂* — тумблеры; *П* — переключатель; *L* — лампа.

Авторами разработано устройство, позволяющее автоматически управлять опытом и записывать температуру калориметрического опыта в диапазоне 3 град с чувствительностью 0,0025 град/мм в виде непрерывной ломаной линии на ленте регистрирующего прибора. В качестве регистратора применен самопишущий милливольтмикроамперметр Н373-1, ширина ленты которого соответствует температурному интервалу 0,25 град. Устройство позволяет стрелке самописца после записи роста температуры, соответствующего размеру шкалы записывающего прибора, фиксировать дальнейшее изменение температуры движением в обратном направлении.

Кроме записи температуры калориметра на ленте самописца, устройство задает время начального периода и время от момента зажигания до окончания калориметрического опыта, включает цепь зажигания образца по окончании начального периода и выключает самописец в конце опыта.

Электрическая схема устройства изображена на рис. 1. Термоприемник — платиновый термометр сопротивления (ТС) — включен в плечо измерительного моста постоянного тока. Остальные плечи моста составлены из постоянных сопротивлений $R_5 = 200 \text{ ом}$ и $R_6 = 2000 \text{ ом}$ и набора сопротивлений $R_1 - R_4$, общее сопротивление которых регулируется «грубо» и «точно». Питание моста осуществляется от батареи U_1 , составленной из элементов ФМЦ-0,5. В измерительной диагонали установлен милливольтмикροамперметр типа НЗ73-1 с диаграммной лентой шириной 100 мм, что соответствует изменению температуры на 0,25 град. Для контроля постоянства напряжения питания и настройки чувствительности моста к диагонали питания подключена цепь, состоящая из нормального элемента НЭ, гальванометра G и сопротивлений $R_{21} = 4 \text{ ом}$ и $R_{22} = 6 \text{ ом}$. Сопротивления R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} и R_{16} (по $3 \pm 0,1\%$ ом каждое) выполняют функции делителей напряжения.

С целью сдвига пределов измерения на регистрирующем приборе НЗ73-1 дополнительно смонтированы серебряные контакты 2С и 3С, установленные строго против отметок начала и конца шкалы, и три клеммы, две из которых подсоединены к контактам 2С и 3С, а третья — к стрелке прибора.

При работе прибора по мере повышения температуры калориметра к измерительной диагонали моста подключаются компенсирующие напряжения, образующиеся на сопротивлениях $R_{11} - R_{16}$. При этом ток в делителе напряжения устанавливается с вы-

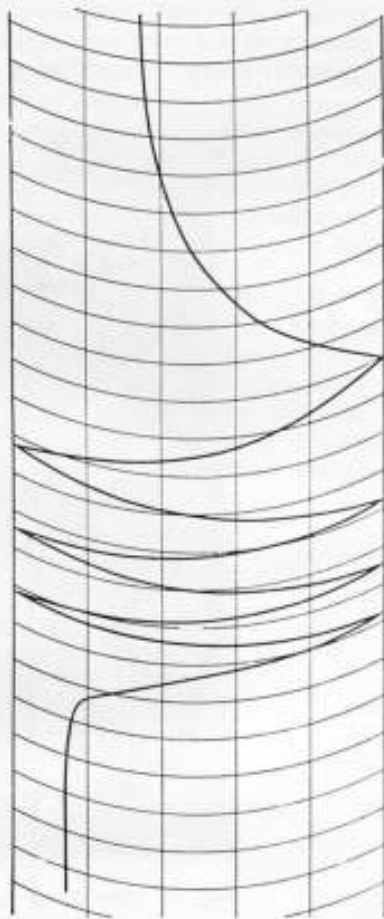


Рис. 2. Запись калориметрического опыта на шкале самописца.

сокой точностью при помощи гальванометра, нормального элемента и потенциометра R_{18} . Подключение соответствующего компенсирующего напряжения производится устройством сдвига пределов измерений, собранным на шаговом искателе ШИВ. При каждом замыкании контактов 2С и 3С переключается полярность сигнала, поступающего на вход прибора НЗ73-1 (соответствующая



Рис. 3. Устройство для автоматического управления калориметрическим опытом.

схема собрана на секциях Б и В шагового искателя). Кроме того, при срабатывании контакта 3С секция Г шагового искателя подключает к измерительной диагонали моста последовательно компенсирующие напряжения 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мв.

На рис. 2 приведена запись калориметрического опыта на шкале самописца. Стрелка прибора, записав рост температуры в интервале 0,25 град, дальнейший подъем ее (от 0,25 до 0,5 град) фиксирует движением уже в обратном направлении. Дойдя до левого края шкалы, стрелка с пером опять меняет направление своего движения и рост температуры от 0,5 до 0,75 град записывает слева направо.

Выходное напряжение моста U_{CD} (в мв) можно определить по формуле

$$U_{CD} = \frac{2n + (-1)^n - 1}{4} + (-1)^{n-1} U_m,$$

где n — порядковый номер шкалы; U_m — показание прибора.

Установленные в блоке реле времени PB_1 и PB_2 дают возможность задавать продолжительность начального периода калориметрического опыта и продолжительность работы с момента зажигания образца до окончания опыта в интервале 100—760 сек. Реле P_2 подключает питание к схеме сдвига пределов измерения.

Устройство для автоматического управления оформлено в виде пульта размером $396 \times 396 \times 275$ мм³ (рис. 3).

Блок был испытан с калориметром типа В-08 ВНИИМ* и платиновым термометром сопротивления $R_0 = 200$ ом. Подъем температуры в калориметре после сжигания 1 г бензойной кислоты составлял 2 град. Начальная температура опыта равнялась 25° С. Поправка на теплообмен рассчитывалась графически на ленте самописца. Как показали испытания, созданный прибор в комплекте с калориметром пригоден для массовых стандартных измерений теплоты сгорания.

* В. Д. Микина, Б. Н. Олейник. Калориметры для стандартных определений теплоты сгорания веществ. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), Изд-во стандартов, 1969.

Поступила в редакцию
20.XII.1970 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОПРИЕМНИКОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КАСАТЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА СТЕНКЕ, ОБТЕКАЕМОЙ ПОТОКОМ ЖИДКОСТИ

При решении многих задач гидромеханики требуется определить касательное напряжение на стенке, обтекаемой потоком жидкости.

Для общего случая касательное напряжение τ_0 можно найти из выражения для распределения скорости потока в пристеночной области [1]

$$\frac{U}{U^*} = f\left(\frac{zU^*}{\nu}\right), \quad (1)$$

где U — скорость потока; z — расстояние от стенки; ν — коэффициент кинематической вязкости; $U^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$ — динамическая скорость; ρ — плотность жидкости; τ_0 — касательное напряжение на стенке.

При малых значениях z , когда касательное напряжение передается только за счет внутреннего трения, выражение (1) преобразуется к виду [2]

$$\frac{U}{U^*} = \frac{zU^*}{\nu}. \quad (2)$$

Подставив в уравнение (2) значение U^* , получим

$$\tau_0 = \nu \rho \frac{U}{z}. \quad (3)$$

Таким образом, касательное напряжение можно рассчитать по формуле (3), если известно распределение скорости у стенки. Однако измерить профиль скорости в непосредственной близости от стенки очень трудно [2]. В связи с этим создаются методы, позволяющие производить прямые измерения касательного напряжения [3]. Одним из наиболее перспективных является определение τ_0 путем измерения теплоотдачи от датчика, закрепленного заподлицо с исследуемой поверхностью. В работе [2] теоретически обоснован этот метод, получено решение задачи о конвективной теплоотдаче потоку малого элемента поверхности (со встроенным нагревателем) и показано, что число Нуссельта, характеризующее

теплоотдачу чувствительного элемента, зависит от касательного напряжения на стенке

$$Nu = c\tau_0^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

где c — коэффициент пропорциональности.

Для измерения касательного напряжения в последнее время используется термоанемометрическая аппаратура с пленочными датчиками, конструктивно выполненными в виде ограниченного цилиндра, на одном из торцов которого располагается пленка (рис. 1). Основная трудность при этом заключается в градуировке термоанемометра в единицах касательного напряжения.

Возможность распространения решения (4) на пленочные датчики показана в работе [4]. Однако из-за отсутствия градуировочной аппаратуры в этой работе (как и в ряде других) для определения τ_0 использовалась теоретическая зависимость $\tau_0 = \tau_0(Re)$, где Re — число Рейнольдса.

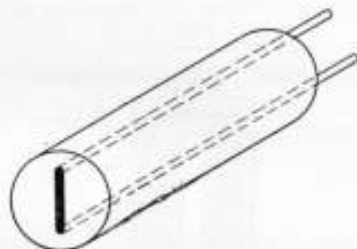


Рис. 1. Пленочный датчик.

Во ВНИИМ была разработана установка для воспроизведения касательных напряжений, а также методика градуировки пленочных датчиков в комплекте с термоанемометром постоянной температуры. Установка позволяет получать касательные напряжения в диапазоне до $0,15 \text{ н/см}^2$ (15 г/см^2) и представляет собой гидродинамическую трубу замкнутого типа со щелевым рабочим участком (рис. 2).

Выведем выражение для касательного напряжения в горизонтальной трубе произвольного сечения (рис. 3). С этой целью рассмотрим установившееся течение вязкой жидкости. Выделим участок трубы длиной L , ограниченный поверхностями S_1 и S_2 и твердыми стенками с поверхностью S_T . Применив к потоку, заключенному в участке трубы, закон количества движения, и не учитывая силы тяжести, получим

$$\rho \int_S \bar{U} U_n dS = - \int_S P \bar{n} dS + \int_S \tau \bar{S} dS, \quad (5)$$

где \bar{S} — единичный вектор, касательный к поверхности; U_n — нормальная составляющая скорости; \bar{U} — вектор скорости; ρ — плотность среды; P — давление; \bar{n} — нормаль к поверхности. В данном случае поверхность $S = S_1 + S_2 + S_T$.

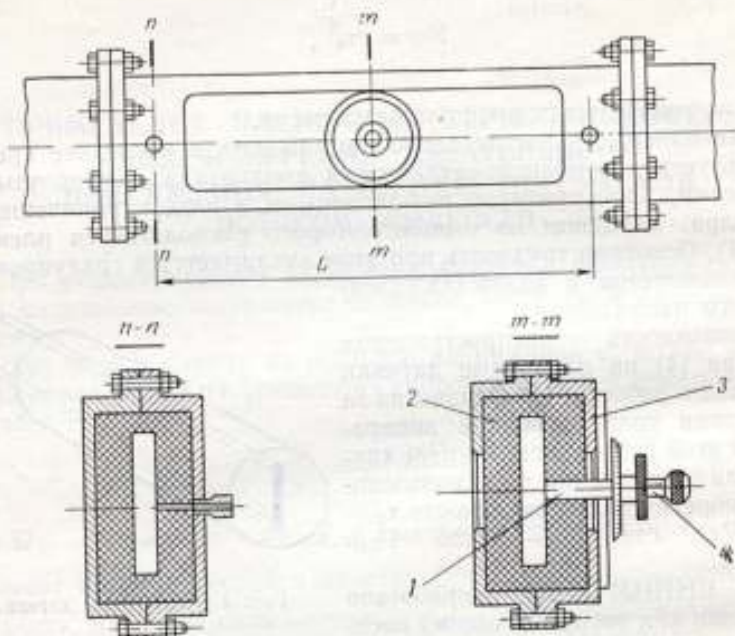


Рис. 2. Рабочий участок гидродинамической трубы:

1 — градуируемый датчик; 2 — цельный сменный участок; 3 — корпус; 4 — механизм перемещения датчика.

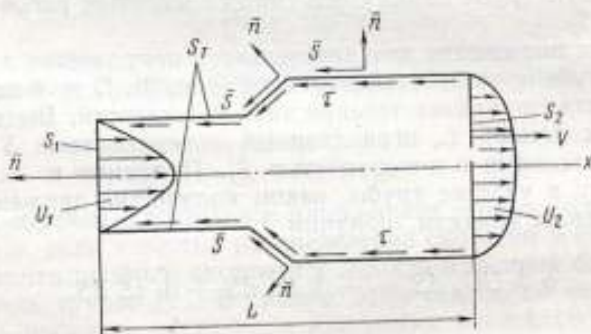


Рис. 3. Схематическое изображение участка трубы произвольного сечения.

Запишем уравнение (5) в проекции на ось x , совпадающую с направлением потока

$$P_1 S_1 - P_2 S_2 = \rho \int_{S_1} U_1^2 dS - \rho \int_{S_2} U_2^2 dS - \int_{S_r} \tau_0 \cos(Sx) dS - \int_{S_r} P \cos(nx) dS. \quad (6)$$

Введем коэффициент, характеризующий неравномерность распределения скорости по сечению

$$a^* = \frac{\int_S U_i^2 dS}{U_{cp}^2 S},$$

где U_i — скорость в i -й точке. Тогда выражение (6) примет вид

$$P_1 S_1 - P_2 S_2 = -\rho (a_1^* U_{cp1}^2 S_1 - a_2^* U_{cp2}^2 S_2) + \int_{S_r} [\tau_0 \cos(Sx) + P \cos(nx)] dS.$$

Рассмотрим случай, когда участок длиной L представляет собой трубу постоянного сечения, т. е.

$$S_1 = S_2 = S.$$

Согласно условию неразрывности

$$\rho (a_1^* U_{cp1}^2 S_1 - a_2^* U_{cp2}^2 S_2) = 0.$$

Учитывая, что $\cos(nx) = 0$ и $\cos(Sx) = 1$, получим

$$(P_1 - P_2) S = \int_{S_r} \tau_0 dS.$$

Отсюда

$$\tau_0 = \frac{(P_1 - P_2) S}{S_r}, \quad (7)$$

где $(P_1 - P_2)$ — перепад давления между выбранными сечениями участка трубы; S — площадь сечения; S_r — площадь участка трубы, смоченного потоком жидкости.

Для прямоугольного щелевого участка со сторонами щели a и b из (7) получим

$$\tau_0 = \frac{(P_1 - P_2) ab}{2L(a+b)}. \quad (8)$$

Для использованного в градуировочной установке щелевого участка расстояние между приемниками давления $L = 600$ мм а стороны сечения щелевого участка a и b равны соответственно 90 и 5 мм ($a/b = 18$). Для рабочего участка прямоугольного сечения касательные напряжения в различных точках периметра

различны и формула (8) дает осредненное по всей поверхности щели значение $\tau_{0\text{ср}}$. Градуированный датчик устанавливается заподлицо с большей поверхностью щели в сечении, симметричном относительно приемников давления. Действительное значение τ_0 в месте установки градуированного датчика определяется по формуле

$$\tau_0 = k - \tau_{0\text{ср}}, \quad (9)$$

где $k = f\left(\frac{a}{b}\right)$ — коэффициент, учитывающий соотношение сторон щелевого участка.

Для определения величины k при различных соотношениях сторон щели было проведено аналитическое (по формулам работы [5]) и экспериментальное (с помощью микротрубок полного давления) исследование профилей скорости в рабочих участках различных размеров.

Теоретические и экспериментальные профили скорости для случаев $\frac{a}{b} = 5$ и $\frac{a}{b} = 18$ в безразмерных координатах $U' - \xi$ и $U' - \eta$ приведены на рис. 4, где $U' = \frac{U_i}{U_{\text{max}}}$; $\eta_i = \frac{y_i}{b}$ и $\xi_i =$

$= \frac{x_i}{a}$ — безразмерные координаты соответственно по вертикальной и горизонтальной осям поперечного сечения участка.

Для определения k значение τ_0 находилось из выражения (6)

$$\tau_0 = \rho \left[\frac{U_{\text{max}} \lg \alpha}{5,75} \right],$$

где

$$\lg \alpha = \frac{U_i}{U_{\text{max}} \lg \frac{U_{\text{max}} z_i}{\nu}};$$

U_{max} — максимальная скорость в сечении; U_i — скорость в точке с координатой z_i .

Значения U_{max} и U_i получены на основании экспериментальных данных.

Как показали расчеты, числовое значение k уменьшается по мере увеличения отношения сторон, стремясь к 1. Если при $\frac{a}{b} = 5$, $k = 1,25$, то уже при $\frac{a}{b} = 18$, $k = 1,02$. В последнем случае выражение (8) примет вид

$$\tau_0 = 1,02 \frac{(P_1 - P_2) ab}{2L(a + b)}. \quad (10)$$

При градуировке выражение (10) использовалось для определения касательных напряжений в месте установки градуированного датчика. Рабочая поверхность датчика устанавливалась запод-

лицо с большей поверхностью щели так, чтобы пленка располагалась перпендикулярно направлению потока. Градуировка заключалась в измерении тока через датчик при заданных значениях

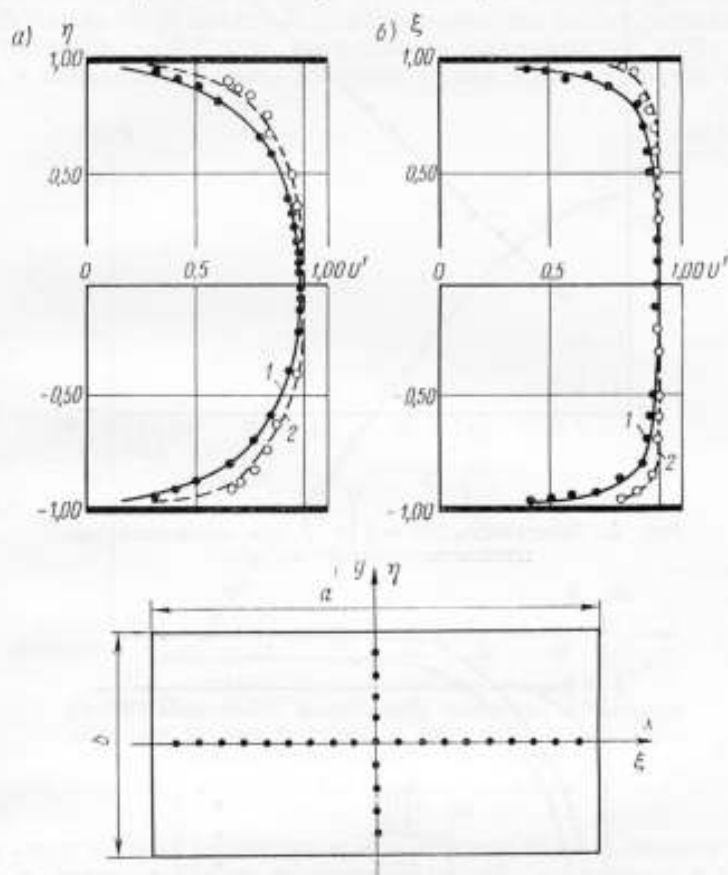


Рис. 4. Распределение скоростей в трубе прямоугольного сечения для случаев:

а) $a/b=5$; б) $a/b=18$; 1—теоретические кривые; 2—экспериментальные точки.

касательных напряжений с последующим представлением результатов в безразмерных координатах Nu и $\left(\frac{l^2}{\mu a}\right)^{\frac{1}{3}} \tau_0^{\frac{1}{3}}$ (рис. 5), где l — ширина пленки, a — коэффициент температуропроводности, μ — динамический коэффициент вязкости.

Следует отметить, что результаты градуировки датчиков зависят от точности установки рабочей поверхности их заподлицо с плоскостью щели. Результаты экспериментального исследова-

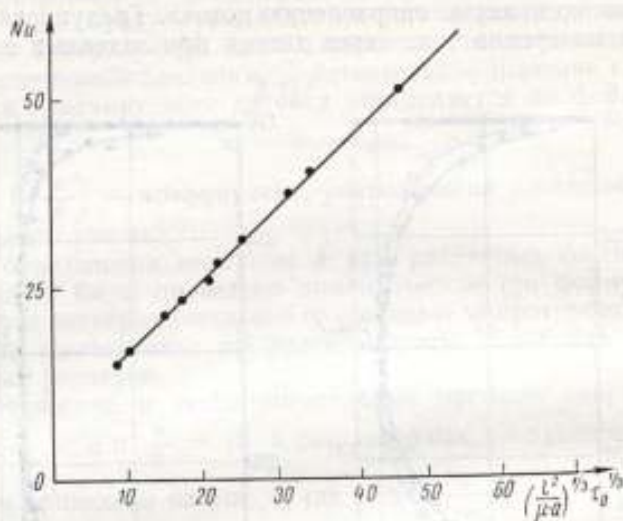


Рис. 5. Зависимость $Nu = f\left(\tau_0^{1/3}\right)$ для пленочного термоанемометрического датчика.

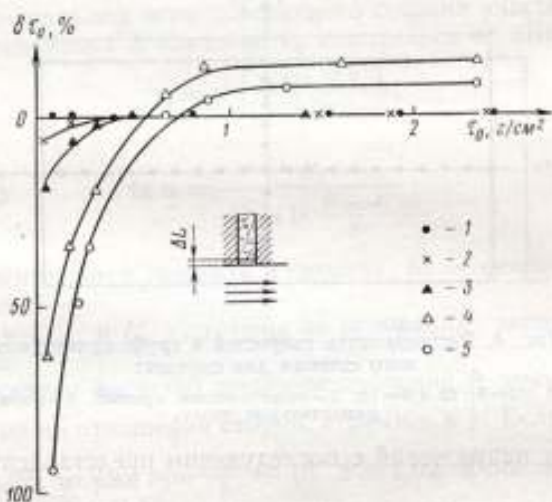


Рис. 6. Зависимость погрешности измерения от неточной установки датчика заподлицо с обтекаемой поверхностью ($\Delta L < 0$) при значении ΔL , равном:
1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3 и 5 — 0,4 мм.

дования этой зависимости при перемещении датчика в пределах $\Delta L = \pm 0,3$ мм представлены на рис. 6, 7. Знак «+» соответствует выдвинутому датчику в поток. Из рис. 6 видно, что при $\Delta L < 0$ наибольшие погрешности $\delta\tau_0$ наблюдались при малых значениях τ_0 . Начиная с $\tau_0 = 0,5$ г/см² погрешность не превышает 13%, тогда как в начальной области значений τ_0 она достигает почти 100%.

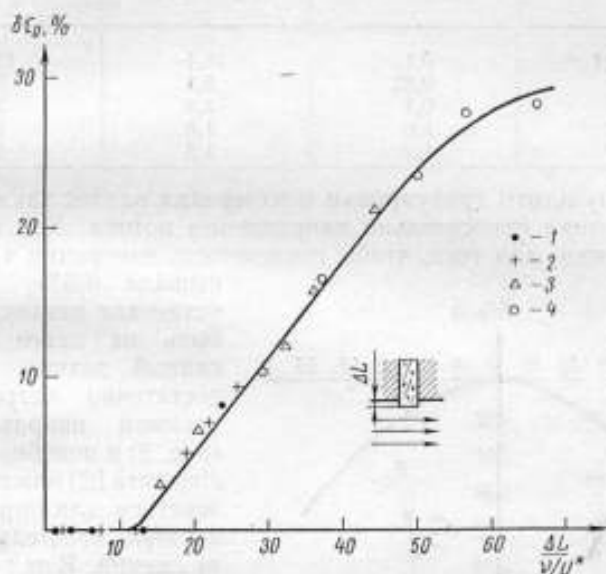


Рис. 7. Зависимость погрешности измерения от неточной установки датчика заподлицо с обтекаемой поверхностью ($\Delta L > 0$) при значении ΔL , равном:

1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2 и 4 — 0,3 мм.

Характер кривых позволяет предположить, что и в области больших τ_0 погрешность не превысит значений, полученных в эксперименте.

При выдвигании датчика в поток ($\Delta L > 0$) значение ΔL не является показательным. Представляет интерес соотношение между ΔL и величиной $\frac{v}{U^*}$, которую принято называть масштабом длины в пристеночной области. В качестве параметра, определяющего погрешность измерения в этом случае, примем отношение $\frac{\Delta L}{v/U^*}$.

Экспериментальная зависимость погрешности измерения от выбранного параметра представлена на рис. 7, из которого видно, что при $\frac{\Delta L}{v/U^*} < 12$ влияние неточности установки на результаты

измерения мало. Это позволяет численно определить допустимые пределы выдвижения датчика в поток $\Delta L_{доп}$ в зависимости от диапазона измерения касательных напряжений (см. таблицу).

Касательное напряжение, g/cm^2	Динамическая скорость, $м/сек$	Отношение вязкости к динамической скорости, $мкс$	Допустимые пределы выдвижения датчика в поток, $мкс$
0,1	0,1	16,1	195
1	0,32	5,1	61
5	0,7	2,3	28
10	1,0	1,6	19
15	1,2	1,3	16

На результаты градуировки и измерения влияет также ориентация датчика относительно направления потока. Как показали исследования, для того, чтобы погрешность измерения τ_0 не превышала 0,5%, точность

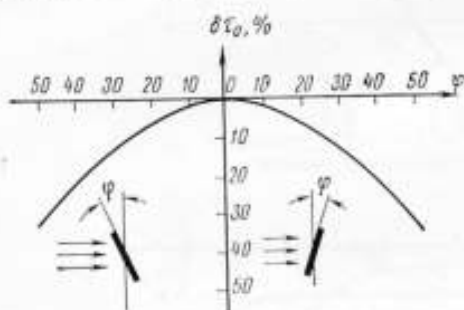


Рис. 8. Зависимость погрешности измерения от угла поворота датчика относительно направления потока.

быть не менее 1° . Описанный датчик обладает достаточно острой диаграммой направленности (рис. 8) и подобно датчику Людвига [2] может использоваться для определения вектора касательных напряжений. В тех случаях, когда необходимо определить численные значения τ_0 , следует либо точно ориентировать датчик, ли-

бо использовать его с более плавной диаграммой направленности за счет изменения соотношения сторон пленки. Описанная установка позволяет градуировать пленочные датчики, предназначенные для измерения касательных напряжений. Она обеспечивает воспроизведение касательных напряжений с погрешностью, не превышающей 1,4%. Необходимо, однако, учитывать, что все исследования производились на участке с гидравлически гладкой поверхностью, поэтому вопрос о применении полученных результатов для работы на шероховатых поверхностях должен стать темой самостоятельного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хинце Н. О. Турбулентность, Физматгиз, 1963.
2. Ludwig K. L. Ein Gerät zur Messung der Wandschubspannung turbulenter Reibungsschichten, Ing. Archiv, B. XVII, 1949.
3. Константинов Н. И. Сравнительное исследование напряжения трения на поверхности тела. Труды ЛПИ им. Калинина, № 176, Энергомашиностроение 1955.

4. Алексеев Ю. Н., Сергеевский Н. А. Опыт применения электротермометра ЭТА-9 в условиях опытного бассейна. «Экспериментальная гидромеханика судна». Судостроение, 1966.

5. Гавриленко В. А. Распределение осредненных скоростей в турбулентных равномерных потоках жидкости. «Известия НИИ Гидротехники», т. XIX, 1963.

6. Золотов С. С. Аэродинамика судовой вентиляции. Судостроение, 1967.

Поступила в редакцию
11.11.1970 г.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Точные калориметрические измерения требуют хорошей воспроизводимости условий градуировочного и рабочего опытов. Последняя достигается только при тщательной перезарядке контейнера веществом. Обычно при перезарядке в низкотемпературных калориметрах, связанной с выемкой контейнера из адиабатической оболочки, изменяются: расположение контейнера относительно оболочки и дифференциальной термобатарей на ней; инерционность спаев; количество припоя, применяемого при запаивании крышки контейнера; масса капилляра для заполнения контейнера газом; количество вакуумной замазки, используемой для улучшения теплового контакта термометра с гильзой контейнера; масса теплообменного газа в контейнере.

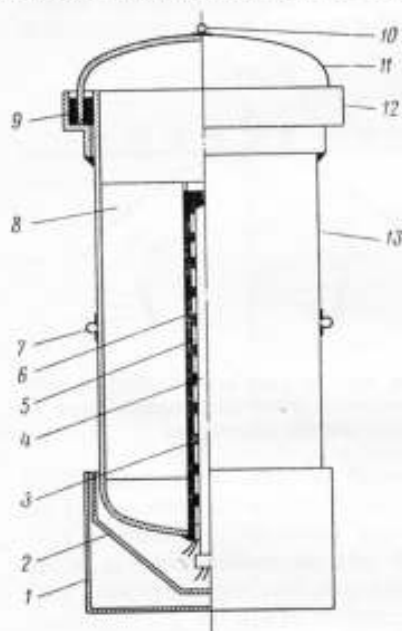


Рис. 1. Контейнер для образца:

1 — экран; 2 — кольцо-ловушка; 3 — припой; 4 — термометр сопротивления; 5 — нагреватель; 6 — медная гильза; 7 — ушко; 8 — медные перегородки; 9 — сплав Вуда; 10 — крючок; 11 — крышка; 12 — кольцо; 13 — цилиндр.

Перечисленные изменения от опыта к опыту увеличивают случайные погрешности и усложняют подготовку опыта. В описанном ниже калориметре указанные источники погрешностей исключаются.

Принципиальная схема калориметра аналогична описанной в работе [1]. Конструкция калориметрической системы и методика подготовки к опыту существенно отличаются от описанных в литературе.

Контейнер (рис. 1) представляет собой цельнотянутый медный цилиндр 13 с дном и крышкой 11. Толщина стенок цилиндра равна

0,15 мм, объем полости контейнера — около 24 см³. В дно цилиндра серебряным припоем впаивается тонкостенная медная гильза 6 диаметром 6 мм. В гильзу помещен платиновый термометр сопротивления типа ТСПН-2А (изготовленный и градуированный во ВНИИФТРИ) с навитым нагревателем из константановой проволоки. Проволока нагревателя намотана бифилярно с зазором между витками 0,5—1 мм. Изоляционное покрытие выполнено клеем БФ с последующей полимеризацией. Сопротивление нагревателя равно 130 ом.

Для хорошего теплового контакта между термометром 4 и нагревателем 5 с гильзой 6 свободное пространство в гильзе заполняется припоем с температурой плавления 118° С (In — 50%, Sn — 50%). Выбор припоя обоснован необходимостью хорошего смачивания поверхностей и невысокой температурой плавления. Нагрев термометра сопротивления выше допустимого (100° С) во время монтажа в гильзе 6 приводит к изменению его показаний в тройной точке воды не более чем на 0,005 град. (Проверка производилась в термометрической лаборатории ВНИИМ).

Для быстрого выравнивания температурного поля внутри контейнера между цилиндром 13 и гильзой 6 с помощью серебряного припоя впаиваются четыре перегородки 8 из медной фольги.

Выводные провода от термометра сопротивления и нагревателя намотаны на кольцо 2, которое находится в хорошем тепловом контакте с цилиндром. Эта обмотка уменьшает утечку тепла по выводящим проводам, вызванную небольшими градиентами температуры в контейнере во время ввода энергии. Кольцо 1 служит экраном. Герметичность соединения крышки 11 с корпусом 13 достигается применением сплава Вуда 9 в кольцевом зазоре, который образует кольцо 12 с корпусом 13. Кольцо 12 припаяно к корпусу 13 серебряным припоем. Все наружные части контейнера подвергнуты серебрянню с последующей полировкой для сведения к минимуму теплообмена излучением. На корпусе 13 припаяны (серебряным припоем) ушки 7 для подвески контейнера внутри ширмы. Крючок 10 служит для удобства открывания контейнера.

Система адиабатизации контейнера (рис. 2) состоит из адиабатической оболочки 2, горячего 5 и холодного 7 колец.

Адиабатическая оболочка 2, окружающая контейнер 1, состоит из двух тонкостенных медных цилиндров и двух крышек. Все четыре части снабжены последовательно включенными нагревателями из константановой ленты, покрытой клеем БФ с последующей полимеризацией и находятся в хорошем тепловом контакте между собой. Нагреватель намотан бифилярно на внешнюю поверхность ширмы и имеет сопротивление 70 ом.

Серебрение внутренней поверхности ширмы и наружной поверхности контейнера, а также поддержание нулевой разности температур между контейнером и ширмой чувствительностью 10^{-3} — 10^{-4} град позволяет свести к минимуму паразитные потоки тепла излучением.

Датчиком разности температур между контейнером и ширмой служит дифференциальная медь-константановая термобатарея из 18 спаев. Спаи крепятся на внешних поверхностях контейнера и ширмы с помощью клея БФ по спиральной линии.

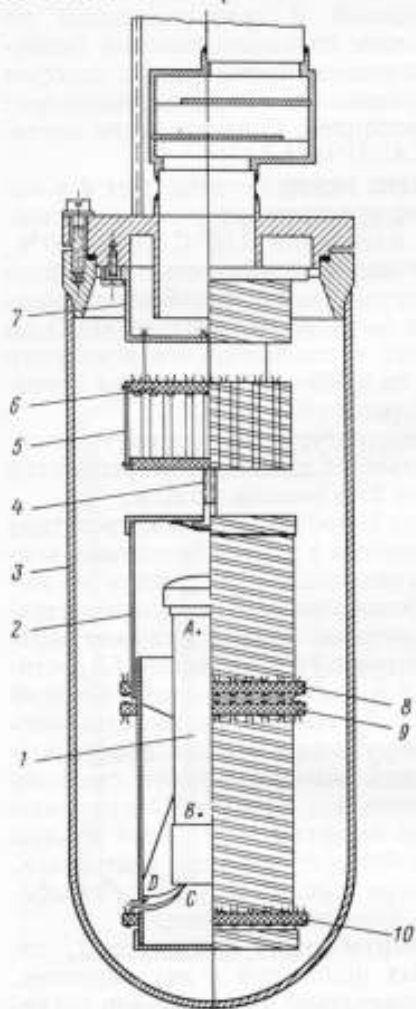


Рис. 2. Система устранения теплообмена контейнера с ванной:

1 — контейнер; 2 — адиабатическая оболочка; 3 — вакуумный колпак; 4 — текстолитовый винт; 5 — горячее кольцо; 6, 8, 9, 10 — текстолитовые кольца с кламмами; 7 — холодное кольцо.

Теплообмен конвекцией исключается, так как зазор между ширмой и контейнером составляет не более 7 мм и внутреннее пространство колпака 3 откачивается до высокого вакуума. Для предотвращения теплообмена за счет теплопроводности по подводящим проводам последние наматываются на внешнюю поверхность ширмы и принимают ее температуру. Нмотка проводов диаметром 0,12 мм бифилярная с распайкой концов на контактных колечках 8—10. Провода от дифференциальных термопар наматываются на нижнюю половину ширмы. Градиенты температуры на поверхности контейнера контролируются дифференциальной термопарой в точках А и В. Для учета влияния выделения тепла в токовых проводах нагревателя контейнера на участке СД потенциальные провода привариваются к токовым в точках С и Д и крепятся соответственно на контейнере и на ширме [2] (рис. 3). Ширма 2 присоединяется к горячему кольцу 5 с помощью текстолитового винта 4 диаметром 5 мм. Головка винта крепится неподвижно в верхней крышке ширмы 2 и заклеивается внутри серебряной фольгой. Горячее кольцо 5 представляет собой цилиндр из медной фольги с текстолитовыми доньшками.

В верхнем доньшке закреплены штыри для распайки проводов. Внутри кольца, в канавках, бифилярно проложена лента нагревателя сопротивлением 13 ом. В наружных канавках уложены

подводящие провода, а сверху спирально намотаны терморные провода.

Между горячим кольцом 5 и ширмой 2 с помощью термобатарей (на схеме не показаны) поддерживается нулевая разность температур. Система ширма—горячее кольцо подвешена на нейлоновых нитях к холодному кольцу 7, на которое наматываются все подводящие провода и через две трубки с вакуумным уплотнением выводятся наружу к клеммному плато.

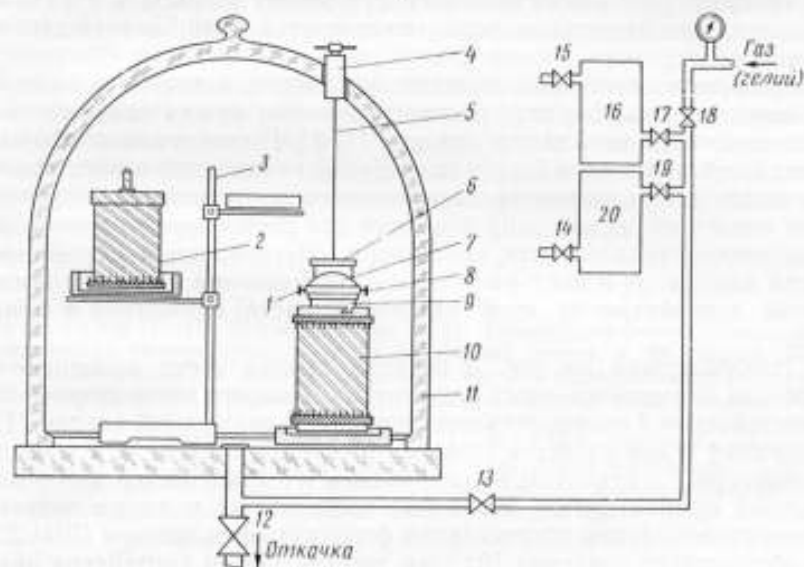


Рис. 3. Схема заполнения контейнера теплообменным газом:

1 — термопара; 2 — верхняя часть оболочки; 3 — штатив; 4 — кран; 5 — нейлоновая нить; 6 — грузик; 7 — крышка контейнера; 8 — кольцевой съемный нагреватель; 9 — контейнер; 10 — нижняя часть оболочки; 11 — вакуумный кожан; 12 — 15, 17—19 — краны; 16 и 20 — тарированные объемы.

Для ускорения выравнивания температурного поля внутренней объем контейнера заполняется теплообменным газом (гелий) так, чтобы балластные теплоемкости газов в обоих случаях были равны *. Загрузка и удаление вещества из контейнера, а также заполнение его газообразным гелем производится без выемки контейнера из нижней части ширмы. Это позволяет делать подвеску контейнера в ширме и монтаж многоспайной дифференциальной термопары постоянными, что значительно повышает воспроизводимость условий градуировочного и рабочего опытов и уменьшает время на их подготовку. При необходимости можно легко извлечь контейнер из ширмы. Монтаж термопар существенно облегчается вследствие исполнения ширмы из двух половин. Для окончатель-

* См. стр. 237.

ной сборки требуется только соединить две половины ширмы байонетным замком, повесить ее к горячему кольцу и распаять 10 проводов на кольце 8 (см. рис. 2). Медные электроды от дифференциальной термобатареи, измеряющей разность температур между контейнером и ширмой, а также от дифференциальной термопары, контролирующей градиенты температур на поверхности контейнера, свариваются с медными выводными проводами и приклеиваются на корпусе ширмы. У дифференциальной термобатареи, контролирующей разность температур между ширмой и горячим кольцом, при демонтаже лишь отклеивается спай, находящийся на ширме.

Существует несколько методов заполнения контейнера теплообменным газом. Наиболее распространенным из них является заполнение через капилляр в крышке [1, 3]. После откачки объема контейнера через капилляр и последующего введения в него газообразного гелия капилляр пережимается и оплавляется. Однако этот метод требует введения поправки при расчете градуировочной зависимости теплоемкости контейнера, обусловленной удалением части капилляра в повторном опыте и изменением в связи с этим массы контейнера за счет удаленной части капилляра и припоя.

Изображенная на рис. 3 безкапиллярная схема заполнения свободна от перечисленных недостатков. Нижняя часть ширмы 10 с контейнером 9 помещается под стеклянный вакуумный колпак 11, а верхняя 2 для удобства ставится рядом на штативе 3. Крышка контейнера 7 с грузиком 6 устанавливается в кольцевой зазор на твердый припой. Затем объем под колпаком 11 и линия подачи газообразного гелия откачиваются форвакуумным насосом РВН-20 до абсолютного давления 10^{-2} мм рт. ст. Объем контейнера при этом также откачивается через прорези в нижней кромке крышки. После откачки закрывается кран 12. Заполнение контейнера газообразным гелием под давлением 30 мм рт. ст. производится методом тарированных объемов. При закрытых кранах 13, 14, 15 и 19 заполняется тарированный объем 16 под небольшим избыточным давлением (расчетным). Затем открывается кран 13 и газ расширяется до нужного давления. Для учета влияния загрузки вещества в контейнер (при заполнении наполненного веществом контейнера) служит другой тарированный объем 20. Съёмные зажимы 14 и 15 позволяют в случае необходимости регулировать величину объемов 16 и 20. Система выдерживается под рабочим давлением в течение 15—20 мин, затем включается съёмный кольцевой нагреватель 8. Сплав Вуда в кольцевом зазоре расплавляется (температура плавления $\sim 68^\circ\text{C}$) и крышка 7 под действием грузика 6 опускается в припой. Нагреватель выключается и застывший припой надежно герметизирует внутренний объем контейнера. Снятие крышки 7 при засыпке вещества в контейнер производится в том же вакуумном колпаке 11 при равенстве давлений внутри и снаружи контейнера (во избежание попадания в объем контейнера припоя).

под влиянием разности внешнего и внутреннего давлений) с помощью приспособления 4 и нити 5.

Такая схема запаивания и распаивания крышки контейнера имеет преимущество перед ручной пайкой, так как масса припоя остается постоянной. Надежность герметизации контейнера таким способом была проверена многократно на опытном образце.

Температура нагрева строго контролируется медь-константановой термопарой 1 и не допускается перегрев контейнера свыше 100°C (пределная температура нагрева термометра сопротивления). В и Cd, входящие в состав сплава Вуда, имеют высокую упругость насыщенных паров. Чтобы оценить пригодность сплава Вуда в наших измерениях, были проделаны опыты по исследованию количества испарившегося припоя в расплавленном состоянии в зоне низкого вакуума (10^{-2} мм рт. ст.) и в твердом состоянии в зоне высокого вакуума (10^{-5} мм рт. ст.) В результате было установлено, что изменение массы припоя не выходит за пределы погрешности измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Самойлов В. Н. Термодинамические исследования при низких температурах. «Журнал физической химии», т. 28, вып. 3, 1954.
2. Нейбор И. Влияние выделения тепла и подводных проводов при калориметрических измерениях. «Приборы для научных исследований», 1966, № 4.
3. Furukawa G. T., Martin L. Reilly and Jeanette H. Piccirelli. Calorimetric Properties of some Alkali Pentaborate Hydrates From 15 to 370°K . Journal of Research of the National Bureau of Standards — A. Physics and Chemistry. v. 68A, N 4. July—August 1964.

Поступила в редакцию
11.11.1970 г.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ

УДК 536.626 : 543.27

Ю. И. АЛЕКСАНДРОВ, И. В. КУДРЯВЦЕВА,
Н. М. РУСАКОВА, Е. В. ЧЕПЕЛОВА

ВНИИМ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ СГОРАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА СНО В ПРИСУТСТВИИ NO_2 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

При определении количества сожженного в калориметрической бомбе вещества проводится анализ продуктов сгорания на содержание CO_2 , что позволяет проконтролировать состав вещества по углероду и сделать вывод о полноте его сгорания. Абсорбционный метод анализа газов, образующихся в бомбе [1], заключается в том, что из бомбы потоком кислорода газы направляются в систему последовательно соединенных абсорбционных сосудов, наполненных соответствующими поглотителями. По изменению веса этих сосудов до и после анализа находят массу поглощенного вещества.

Вначале газовая смесь проходит через сосуд, наполненный ангидроном, где поглощаются пары воды, затем поступает в сосуд с P_2O_5 для улавливания небольших количеств воды, которая не поглотилась ангидроном, и, наконец, пропускается через аскарит, поглощающий CO_2 . Последний абсорбционный сосуд, наполненный аскаритом и ангидроном, предназначен для защиты остальных поглотителей от проникновения CO_2 и H_2O из воздуха. Однако было установлено [2], что в газовой смеси, образующейся после сжигания органических веществ, в частности, бензойной кислоты, наряду с парами воды и углекислым газом, содержится также двуокись азота.

Рассмотрим, как влияет NO_2 на правильность определения количества CO_2 при использовании абсорбционного метода анализа. Аскарит, представляющий собой тонкодисперсную смесь гидроксида натрия и асбеста, является хорошим поглотителем как CO_2 , так и NO_2 . Поэтому результаты анализа по углероду будут завышены. Для получения правильных данных необходимо предотвратить попадание NO_2 в поглотительный сосуд с аскаритом. Осуществить это можно, исходя из различия свойств NO_2 и CO_2 . Чтобы не усложнять поглотительную систему введением дополнительных сорбентов для NO_2 , целесообразно было проверить, как ведут себя поглотители паров воды — ангидрон и P_2O_5 . Кроме того, для повышения точности анализа на CO_2 не-

обходимо было выяснить поглотительную способность этих сорбентов в сухом и влажном виде и по отношению к углекислому газу.

В литературе имеются указания на ряд исследований, посвященных вопросу поглощения NO_2 поглотителями воды. Так, было высказано предположение [3], что окислы азота могут задерживаться водой, аккумулирующейся в сосуде с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. При исследовании таких поглотителей воды, как P_2O_5 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , BaCl_2 , CaCl_2 и Al_2O_3 , обнаружено [4], что все они

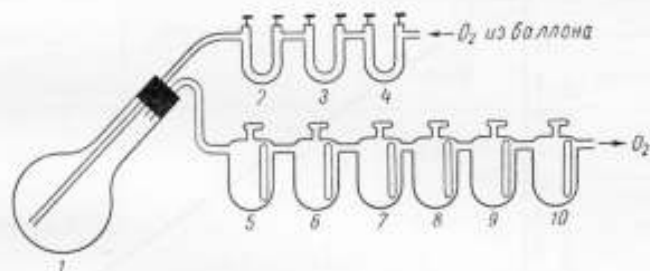


Рис. 1. Схема установки для определения поглотительной способности ангидрона по отношению к CO_2 :

1 — кварцевая колба емкостью 0,5 л; 2, 3 — U-образные трубки с аскаритом для осушки кислорода; 4 — U-образная трубка с аскаритом для поглощения CO_2 из кислорода; 5, 6 — склянки Россини с ангидроном для поглощения H_2O ; 7 — склянка Россини с ангидроном для поглощения CO_2 (контрольная); 8 — склянка Россини с аскаритом для поглощения CO_2 ; 9, 10 — склянки Россини с ангидроном и аскаритом для защиты от CO_2 и H_2O воздуха.

поглощают NO_2 . Более подробно был изучен механизм взаимодействия NO_2 с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и P_2O_5 . При прохождении водяного пара через ангидрон образуется небольшое количество насыщенного раствора перхлората магния, в котором растворяется NO_2 . Главной же причиной поглощения NO_2 является конденсация водяного пара в водно-абсорбционном сосуде. Для предотвращения этой конденсации предложено [4] увеличить скорость продувания системы кислородом до 15 мл/мин, выдерживать газы перед поглощением воды при $t > 90^\circ\text{C}$ и возобновлять абсорбент после каждого пяти анализов. При взаимодействии сухой и влажной NO_2 с P_2O_5 вначале образуется продукт $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NO}$, а в дальнейшем происходит растворение NO_2 в фосфорной кислоте. Установлено, что P_2O_5 в состоянии поглотить до 10% пропускаемой NO_2 [5]. Нами была дополнительно проверена поглотительная способность сухого и влажного ангидрона и P_2O_5 по отношению к CO_2 и NO_2 . Углекислый газ был получен термическим разложением безводной Na_2CO_3 , а двуокись азота — нагреванием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [6]. Опыты проводились на установке (рис. 1), состоящей из кварцевой колбы емкостью 0,5 л, соединенной с поглотительными трубками. В качестве газа-носителя использовался кислород из баллона. Скорость продувки составляла 30 мл/мин. Опыты по изучению поглотитель-

ной способности ангидрона по отношению к CO_2 проводились следующим образом. Безводная Na_2CO_3 в количестве, необходимом для получения $\sim 0,01$ г CO_2 , загружалась в кварцевую колбу, которая подсоединялась к поглотительным трубкам. Для удаления воздуха вся система в течение часа продувалась кислородом, затем взвешивались поглотительные сосуды 7 и 8. Продувание велось до тех пор, пока сосуды не приобретали постоянный вес, после чего колба нагревалась до температуры разложения соли. Выделившаяся

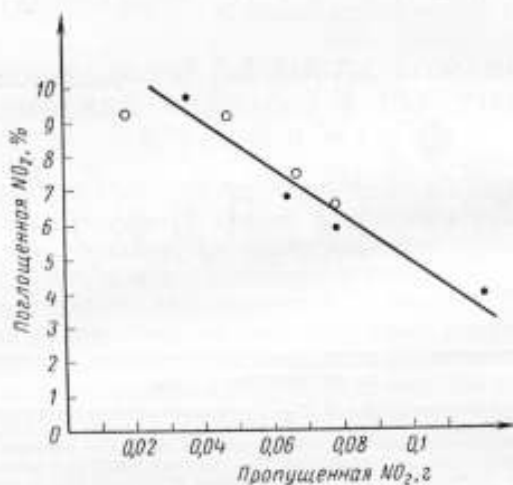


Рис. 2. Поглотительная способность P_2O_5 по отношению к NO_2 .

углекислота по мере ее получения удалялась из колбы кислородом через поглотительные склянки 5, 10. Через 2 ч обогрев прекращался, но продувание кислородом продолжалось до получения постоянного веса поглотительных сосудов 7 и 8. В опытах использовался ангидрон различной степени измельченности (диаметр частиц от 1 до 5 мм). Сухой ангидрон, насыщенный углекислым газом до постоянного веса, увлажнялся до 1—8% от своего веса, и снова проверялась его поглотительная способность.

В результате исследований установлено, что ни сухой, ни влажный ангидрон CO_2 не поглощает.

Поглотительная способность P_2O_5 по отношению к CO_2 исследовалась на описанной установке, но с заменой поглотительных склянок с ангидроном склянками с P_2O_5 . Пятиокись фосфора загружалась в поглотительные трубки в первых двух опытах в сухом боксе, а в последующих трех — на воздухе, т. е. содержала небольшое количество влаги. Согласно экспериментальным данным, пятиокись фосфора во всех пяти опытах была инертной по отношению к CO_2 .

Аналогичным образом изучалась поглотительная способность ангидрона и P_2O_5 по отношению к NO_2 . В установке, изображенной на рис. 1, поглотительная склянка 5 была изъята, а в склянке 6 ангидрон заменен на P_2O_5 для более полного улавливания следов H_2O , которые, как было установлено предварительными опытами, появляются при разложении $Pb(NO_3)_2$. Результаты опытов представлены в таблице и на рис. 2.

Поглотительная способность ангидрона и P_2O_5 по отношению к NO_2

Поглотитель	Диаметр частиц поглотителя, мм	Доля поглощенной NO_2 в пересчете на 1 г поглотителя, %	
		сухого	влажного
Ангидрон	5	0,70	—
	3	1,56	—
	1	1,73	1,65
Пятиокись фосфора	—	5,12	—

Как видно из таблицы и рис. 2, ангидрон и пятиокись фосфора частично поглощают двуокись азота, причем поглотительная способность сорбентов постепенно снижается по мере пропускания через них NO_2 . При увлажнении на 1% ангидрон, уже насыщенный NO_2 до постоянной массы, снова обнаруживает поглотительные свойства. Поглотительная способность пятиокиси фосфора значительно больше, чем ангидрона.

В результате исследований установлено, что ввиду неполного поглощения NO_2 ангидрон и P_2O_5 не могут препятствовать попаданию двуокиси азота в абсорбционную склянку с аскаритом при проведении газового анализа по абсорбционному методу. Следовательно, перед поглотителем CO_2 необходимо поместить активный сорбент для NO_2 , инертный по отношению к углекислому газу.

Известен целый ряд поглотителей CO_2 и NO_2 . Так, для поглощения NO_2 применяется уголь, алюмосиликат силикагеля, окись меди, гопкалит и двуокись марганца [7—9]. Для поглощения CO_2 используют щелочные поглотители $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и др. [10]. Однако из-за близости свойств CO_2 и NO_2 очень трудно найти сорбент, инертный к одному из этих окислов.

Наиболее эффективными среди сухих поглотителей NO_2 являются двуокись марганца и серебрянометаванадиевые смеси [11], а среди влажных — сульфат ванадия [12].

Особое внимание следует обращать на метод получения, очистки и сушки сорбентов. С целью предотвращения абсорбции CO_2 необходимо проверять поглотители NO_2 на присутствие в них щелочи [13].

Таким образом, для абсорбционного метода определения CO_2 из газовой смеси, состоящей из паров воды, CO_2 и NO_2 , очевидно, можно применять поглотительную систему из последовательно расположенных склянок, заполненных соответственно ангидроном, P_2O_5 , MnO_2 и аскаритом. Однако для правильного определения теплоты сгорания бензойной кислоты приходится вводить поправки на побочные тепловые процессы, в частности, на окисление азота. Для вычисления поправок необходимо знать точное количество образовавшихся окислов азота. В таком случае целью газового анализа является не только определение полноты сгорания исследуемого вещества, но и установление содержания NO_2 в газовой смеси. Вследствие частичного поглощения ангидроном и P_2O_5 двуокиси азота содержание NO_2 , определенное по привесу на MnO_2 , будет заниженным. Таким образом, абсорбционный метод анализа неприемлем для точного определения CO_2 и NO_2 в случае их совместного присутствия.

Для разделения довольно сложных газовых смесей используются абсорбционный, хроматографический, масспектроскопический, диффузионный, дистилляционный и другие методы. При раздельном определении NO_2 и CO_2 целесообразно использовать их весьма существенное различие по температуре затвердевания [2]. Так, для NO_2 температура затвердевания составляет $-11,2^\circ\text{C}$, а для CO_2 она равна $-78,5^\circ\text{C}$.

Точно так же отличаются они и по давлению:

Давление паров, мм рт. ст.	при $t = -100^\circ\text{C}$	при $t = -85^\circ\text{C}$
CO_2	104,8	433,4
NO_2	0,00048	0,015
H_2O	0,00001	0,00017

Степень разделения газов характеризуется коэффициентом разделения α , который в простейших системах равен отношению давлений паров разделяемых веществ в чистом виде [14]. Например, при $t = -100^\circ\text{C}$ коэффициент разделения α для CO_2 и NO_2 равен

$$\alpha = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{NO}_2}} = \frac{104,8}{0,00048} = 2,18 \cdot 10^5.$$

Аналогично коэффициент разделения CO_2 и H_2O составит $\alpha_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1,05 \cdot 10^7$. При $t = -85^\circ\text{C}$ эти коэффициенты будут соответственно равны $2,89 \cdot 10^4$ и $2,55 \cdot 10^6$. Таким образом, уже при $t = -85^\circ\text{C}$ достигается высокая степень разделения газов.

В работах [15—18] описаны методы, при которых вода и CO_2 после сжигания органического вещества собирались в ловушках, охлаждаемых сухим льдом и жидким азотом, и избирательно испарялись в манометр, погруженный в баню с постоянной температурой. Измеряемое давление каждого компонента по калибровочной кривой соответствовало количеству присутствующего углерода и водорода. Окислы азота устранялись из газов абсорбцией MnO_2 . Однако эти опыты проводились с очень небольшими количествами газов, образующихся в результате сжигания 5—

25 мг бензойной кислоты. При сгорании 1 г бензойной кислоты в калориметрической бомбе образуется 2,5226 г CO_2 , которые при 50°C , т. е. при температуре термостатирования манометра, займут 3,29 л. Вполне очевидно, что создание равномерной постоянной температуры в манометре подобного объема является весьма трудной задачей. Кроме того, благодаря абсорбции газа на большой стеклянной поверхности манометра показания давления будут занижены. Следовательно, применение манометрического метода измерения газов, образующихся в калориметрической бомбе [15—18], очень усложняется при погрешности определения CO_2 порядка 0,01%.

Газовый анализ продуктов сгорания бензойной кислоты в калориметрической бомбе, очевидно, наиболее рационально осуществлять следующим образом. Газовая смесь из калориметрической бомбы потоком кислорода направляется в дистилляционный сосуд, охлаждаемый до температуры -195°C жидким азотом. Затем температура в дистилляционном сосуде повышается до -110°C . Отделив CO_2 от смеси продувкой кислородом или откачкой, углекислый газ направляют в поглотительную систему, состоящую из склянок Россини, наполненных аскаритом. Количество NO_2 можно определить в дистилляционном сосуде аналитическим методом, например, с помощью реакции КJ с NO_2 или же, повысив температуру в дистилляционном сосуде, выдуть NO_2 в поглотительный сосуд с MnO_2 . При отделении CO_2 следует учитывать потери NO_2 и H_2O вследствие продувания системы кислородом, которые легко рассчитать по формуле

$$g = \frac{MVtP_r}{101324,72 \cdot 22,4 \cdot G} 100\% = \frac{MVtP_r}{227332,14 \cdot G} 100\%,$$

где M — молекулярный вес газа; V — скорость пропускания кислорода ($\text{м}^3/\text{сек}$); t — время пропускания кислорода (сек); P_r — давление исследуемого газа ($\text{н}/\text{м}^2$); G — количество газа, подлежащего определению (кг); g — потери исследуемого газа при продувании системы кислородом; 101324,72 — нормальное атмосферное давление ($\text{н}/\text{м}^2$); 22,4 — стандартный объем идеального газа ($\text{м}^3/\text{кмоль}$). Согласно подсчетам, $g_{\text{NO}_2} = 0,025\%$ при $t = -110^\circ \text{C}$; 0,2% при $t = -100^\circ \text{C}$ и 5% при $t = -85^\circ \text{C}$. Так как в газовой фазе NO_2 обычно составляет около 20 мг и относительная погрешность ее определения равна 0,5%, то очевидно, что откачку паров CO_2 следует проводить при температуре затвердевания не более -100°C .

Выводы

1. Экспериментально проверена поглотительная способность ангидрида и пятиоксида фосфора по отношению к CO_2 и NO_2 .

Установлено, что ангидрид и P_2O_5 инертны по отношению к CO_2 , но частично поглощают NO_2 , причем поглотительная способность P_2O_5 больше, чем $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Поглотительные свойства ангидрона увеличиваются при его измельчении и увлажнении.

Поглотительная способность P_2O_5 постепенно снижается по мере пропускания NO_2 .

2. На основании анализа литературных и экспериментальных данных предложена схема абсорбционного газового анализа продуктов сгорания бензойной кислоты в калориметрической бомбе на содержание CO_2 при наличии в смеси двуокиси азота.

3. Для точного определения теплоты сгорания бензойной кислоты с учетом поправок на окисление азота разработан метод газового анализа, позволяющий с точностью до 0,01% определить содержание CO_2 и NO_2 при их совместном присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rossini F. D. Experimental thermochemistry. N J, London, 1956, p. 65.
2. Александров Ю. И. Михина 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.
3. Ingram G. Use of silver vanadate in micro-combustion of organic compounds. J. Soc. Chem. Ind. 62, 175, 1943.
4. Newman D. G., Tomlinson C. The conditions of Water Absorption when Employing an External Absorbent in the Microdetermination of Carbon and Hydrogen. Microchimica Acta. N 4, 599, 1962.
5. Hetherington G., Nichols M. J., Robinson P. Z. The Electrical conductivity of Dinitrogen Tetroxide Solutions in Sulphuric, Selenic and Phosphoric Acids. J. Chem. Soc., London, p. 3141, 1955.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат. 2-е изд., 1947.
7. Алексеевский Е. Д., Москвин Г. М., Подосеп Л. Я. Исследование сорбции и десорбции окислов азота при малой концентрации последних на активированном угле. «ЖПХ», N 10, 1936.
8. Foster E. I., Daniels F. Recovery of Nitrogen Oxides by Silica Gel. Industrial and Engineering Chemistry, p. 986. 43, 1951.
9. Jordan C. W., Word A. Z., Fulweiler W. H. Gum Deposits in Gas Distribution Systems (Industrial and Engineering Chemistry), 27, 1936.
10. Калинин П. Е., Семскериди И. Г., Осипенко К. Т. Методы гигиенических исследований в воздухе. Медгиз, 1952.
11. Ingram G. A Critical Examination of the Empty Tube Combustion Method. The Analyst 73, p. 548, 1948.
12. Belcher R., Ingram G. The absorption of nitrogen oxides in the micro-determination of Carbon and Hydrogen. Analitica Chimica Acta, 4, 1950.
13. Selwood P. W., Eischens R. P., Ellis M. Disperse Structure of Manganese oxides and a Magnetic Method for Studying Depolarizer Action in the Leclanche Cell. J. Am Chem Soc., N 9, 1949.
14. Соколов В. А. Методы анализа газов, Гостоптехиздат, 1958.
15. Naughton J. J., Frodyma M. M. Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds. Analytical Chemistry, N 22, 1950.
16. Schöniger W. Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H-, und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage. «Mikrochimica Acta», N 3, 1957.
17. Scott R. L., Puckett J. E. Semimicro manometric method for the determination of carbon and hydrogen in organic compounds. Anal. Chim. Acta, 23, 1960 N 3.
18. Бельчер Р. Субмикрометоды анализа органических веществ, «Мир», 1968.

ПРИВЕДЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $C_nH_bO_c$ К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ УСЛОВИЯМ

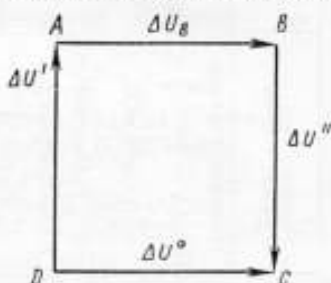
1. Авторами настоящей статьи выполнена проверка метода вычислений поправок Уошберна [1] для веществ общей формулы $C_nH_bO_c$. Для удобства и полноты изложения за основу авторы взяли расчетную схему поправок [2] и внесли в нее необходимые изменения. Это позволило проводить полный расчет поправок, не обращая уже к указанной работе.

С помощью калориметра получают тепловой эффект реальной реакции горения, протекающей в бомбе (ΔU_B). В термодинамических расчетах используется изменение внутренней энергии для идеализированной реакции горения в стандартных условиях (ΔU°), т. е. когда реакция между веществом и чистым кислородом протекает при 25°C и давлении 1 атм и стехиометрические количества конечных продуктов также находятся в термодинамических стандартных состояниях. При определении величины ΔU° из экспериментально полученного значения ΔU_B необходимо

вводить поправку Уошберна. Общая схема определения ΔU° на основании данных калориметрических опытов приведена на рисунке.

В поправки Уошберна в качестве составных частей входят значения тепловых эффектов следующих процессов: компримирования газовой фазы бомбы, окисления азота, растворения CO_2 в жидкой фазе бомбы, растворения O_2 в жидкой фазе бомбы, компримирования жидкой фазы бомбы и сжигаемого вещества, испарения воды в газовую фазу бомбы. В табл. 1 представлена схема идеализированной реакции горения, включающей реальную реакцию горения в калориметрической бомбе.

Ниже излагается метод вычисления поправок Уошберна [2] с учетом новых экспериментальных и теоретических данных. Метод иллюстрирован расчетом для сжигания образца бензойной



Определение поправок Уошберна. $A \rightarrow B$ — реакция горения, протекающая в бомбе; $D \rightarrow C$ — идеализированная реакция горения $\Delta U^\circ = \Delta U_B + \Delta U^I + \Delta U^{II}$, где $\Delta U^I + \Delta U^{II}$ — поправки Уошберна.

Таблица 1

D — начальное состояние идеализированной реакции	Процессы перехода	A — начальное состояние реакции в бомбе	Реакции, происходящие в бомбе	B — конечное состояние реакции в бомбе	Процессы перехода	C — конечное состояние идеализированной реакции
Газовая фаза: O_2 (эквивалентное количество) Конденсированная фаза: $H_2O_{(ж)}$, $C_2H_5O_2$ (сжиговое вещество)	Частичное испарение воды (ΔU_I) Расширение O_2 от 1 атм до 0 (ΔU_{II})	Газовая фаза — $O_{2(ж)}$, N_2 , $H_2O_{(г)}$ Конденсированная фаза — $H_2O_{(ж)}$, $C_2H_5O_2$ (сжиговое вещество).	Реакция горения $C_aH_bO_c + (a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}) O_2 = aCO_2 + \frac{b}{2} H_2O_{(ж)}$ (ΔU_{IX}) Побочные реакции $\frac{1}{2} N_2 + \frac{5}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O_{(ж)} = HNO_3$ (ΔU_{XI})	Газовая фаза: $O_{2(ж)}$, N_2 , NO_2 , CO_2 , $H_2O_{(г)}$	Испарение CO_2 из жидкой фазы и приведение к $P = 0$ (ΔU_{XI})	Газовая фаза — CO_2
Давление, испарения H_2O и растворения O_2 нет.	Смешивание $O_{2(ж)}$, $O_{2(ж)}$, N_2 и $H_2O_{(г)}$ при $P = 0$ (ΔU_{III}) Сжатие $H_2O_{(ж)}$ от 1 атм до P_r^* (ΔU_{VI}) Сжатие $C_2H_5O_2$ от 1 атм до P_r^* (ΔU_{VII}) Частичное растворение O_2 в воде (ΔU_{VIII}) Сжатие газовой смеси O_2 , N_2 и $H_2O_{(г)}$ от $P = 0$ до P_r^* (ΔU_{VIII})	Давление в бомбе P_r^*	Побочные реакции $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O_{(ж)} = HNO_2$ (ΔU_{XII})	Жидкая фаза: водный раствор HNO_3 + HNO_2 с растворенным O_2 и CO_2	Испарение O_2 из жидкой фазы и приведение к $P = 0$ (ΔU_{XII}) Приведение $H_2O_{(ж)}$ от P_r^* к 1 атм (ΔU_{XIII}) Приведение давления смеси газов от P_r^* к $P = 0$ (ΔU_{XIV}) Разделение газов при $P = 0$ (ΔU_{XV}) Сжатие CO_2 от 0 до 1 атм (ΔU_{XVI})	Жидкая фаза: $H_2O_{(ж)}$ Давление — 1 атм, растворения CO_2 и испарения воды нет.

кислоты. В формулах используется «углеродная» шкала атомных весов. Как и в [2], расчетная схема представлена в виде отдельных пунктов (числовые значения для каждого пункта приведены справа). Пункты, в которых сообщаются экспериментальные данные, обозначены звездочкой.

Введем обозначения для наиболее употребляемых в работе величин. Символы V , n , P , m и C — соответственно объем, число молей, давление, масса и концентрация веществ. Верхние индексы «и» и «к» указывают, что символы относятся к начальным и конечным состояниям в бомбе. Нижние индексы обозначают вещество или совокупность веществ и их состояние. Например, индекс $CO_2Г$ обозначает CO_2 в газовой фазе, индекс $CO_2Ж$ — CO_2 в жидкой фазе, индекс ΣCO_2 — CO_2 в двух фазах — (жидкой и газовой). Нижние индексы «г» и «ж» при перечисленных символах обозначают газовую и жидкую фазы, например: $n_{г}^n$ — общее число молей в газовой фазе для начального состояния в бомбе.

2. Начальное и конечное состояния в бомбе

- 1)* Формула соединения $C_a \cdot H_b \cdot O_c$, $C_7H_8O_2$.
 - 2)* m' — масса соединения 1,00090 г.
 - 3)* M' — молекулярный вес соединения 122,123 г/моль.
 - 4) $n' = m'/M'$ — число молей соединения 0,00819583.
 - 5)* ρ' — плотность соединения 1,32 г/см³.
 - 6) $V' = m'/1000\rho'$ — объем соединения 0,0008 л.
 - 7)* Формула 1-го вспомогательного материала $C_a \cdot H_b \cdot O_c$.
 - 8)* m'' — масса 1-го вспомогательного материала.
 - 9)* M'' — молекулярный вес 1-го вспомогательного материала.
 - 10) $n'' = m''/M''$ — число молей 1-го вспомогательного материала.
 - 11)* ρ'' — плотность 1-го вспомогательного материала.
 - 12) $V'' = m''/1000\rho''$ — объем 1-го вспомогательного материала.
 - 13)* Формула 2-го вспомогательного материала $C_a \cdot H_b \cdot O_c$.
 - 14)* m''' — масса 2-го вспомогательного материала.
 - 15) M''' — молекулярный вес 2-го вспомогательного материала.
 - 16) $n''' = m'''/M'''$ — число молей 2-го вспомогательного материала.
 - 17)* ρ''' — плотность 2-го вспомогательного материала.
 - 18) $V''' = m'''/1000\rho'''$ — объем 2-го вспомогательного материала.
- Пункты 19—21 содержат индексы a , b и c эмпирической формулы сжигаемого вещества;
- 19) $a = n'a' + n''a'' + n'''a'''$.
 - 20) $b = n'b' + n''b'' + n'''b'''$.
 - 21) $c = n'c' + n''c'' + n'''c'''$.
 - 22) $m = m' + m'' + m'''$ — масса сжигаемого вещества.

23) $M = 12,011a + 1,008b + 15,999c$ — молекулярный вес сжигаемого вещества.

24) $n = m/M$ — число молей сжигаемого вещества.

В числовом примере отсутствуют вспомогательные материалы, поэтому пункты 7—24 не используются.

Объем бомбы определяется как внутренний объем без объема тигля и негорючих материалов, находящихся в бомбе.

25)* V_6 — объем бомбы 0,297 л.

26)* $V_{\Sigma H_2O}^H$ — объем жидкой воды, введенной в бомбу 0,0010 л.

27)* P_{Γ}^H — начальное давление газа в бомбе 30,00 атм.

28) $m_{\Sigma H_2O}^H = 997V_{\Sigma H_2O}^H$ 0,9970 г.

29) $n_{\Sigma H_2O}^H = m_{\Sigma H_2O}^H/18,015$ 0,055343, где 18,015 — молекулярный вес воды.

$$V_{\Gamma}^H = V_6 - V_{H_2O, O_2}^H - V' - V'' - V'''; \quad (2-1)$$

$$V_{H_2O, O_2}^H \approx V_{\Sigma H_2O}^H,$$

тогда

$$30) V_{\Gamma}^H = V_6 - V_{\Sigma H_2O}^H - V' - V'' - V''' \quad 0,2952 \text{ л.}$$

$$C_w = C_0 + \alpha P \quad [2], \quad (2-2)$$

где C_w — концентрация насыщенного пара H_2O в газах при различных давлениях; C_0 — концентрация насыщенного пара H_2O при отсутствии других газов ($C_0 = 0,02304$ г/л при $25^\circ C$); P — давление других газов. Коэффициент α определяется природой газовой фазы, для O_2 $\alpha = 0,000105$ г/л атм [2].

31) $n_{H_2O, O_2}^H = [0,02304 + 0,000105P_{\Gamma}^H] V_{\Gamma}^H/18,015$ 0,00038270 молей.

32) $n_{H_2O, O_2}^H = n_{\Sigma H_2O}^H - n_{H_2O, O_2}^H$ 0,054960 молей.

Для нахождения общего числа молей в газовой смеси используем уравнение состояния для O_2 , так как количества N_2 и H_2O в газовой фазе настолько малы, что не могут повлиять на PVT свойства смеси. Используем уравнение состояния с двумя виртуальными коэффициентами

$$\frac{PV}{n} = RT + BP + \frac{CP^2}{RT}, \quad (2-3)$$

где $B = -0,0157$ л/моль; $C = 0,001115$ л²/моль [3]; $R = 0,0820536$ л атм/моль град.

$$33) n_{\Gamma}^H = \frac{P_{\Gamma}^H V_{\Gamma}^H}{RT + BP_{\Gamma}^H + \frac{C(P_{\Gamma}^H)^2}{RT}} \quad 0,36848 \text{ молей.}$$

$$34) P_{H_2O, O_2}^H = \frac{P_{\Gamma}^H n_{H_2O, O_2}^H}{n_{\Gamma}^H} \quad 0,03 \text{ атм.}$$

Число молей $O_2 + N_2$, растворившихся в воде, т. е. $n_{(O_2+N_2)}^H$ ж, вычисляется по закону Генри

$$N = kP, \quad (2-4)$$

где N — мольная доля газа в растворе; P — парциальное давление газа; k — константа в законе Генри.

$$N \approx \frac{n_{(O_2+N_2)}^H \text{ ж}}{n_{H_2O}^H}. \quad (2-5)$$

$k = 0,0000228$ молей O_2 на 1 моль H_2O на 1 атм [2].

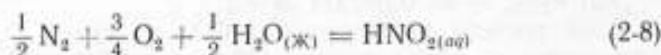
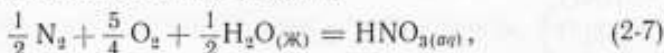
$$35) n_{(O_2+N_2)}^H \text{ ж} = 0,0000228 n_{H_2O}^H (P_{\Gamma}^H - P_{H_2O}^H) \\ 0,000037555 \text{ молей.}$$

$$36) n_{\Sigma(O_2+N_2)}^H = n_{\Gamma}^H - n_{H_2O}^H + n_{(O_2+N_2)}^H \text{ ж } 0,36814 \text{ молей.}$$

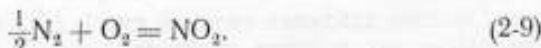
Реакция горения протекает следующим образом:



при этом происходят побочные реакции



и



Переходим к конечному состоянию веществ в бомбе. $n_{HNO_3}^K$ ж и $n_{HNO_2}^K$ ж — соответственно количество молей HNO_3 и HNO_2 , находящихся в бомбе к концу главного периода. Для определения $n_{HNO_3}^K$ ж и $n_{HNO_2}^K$ ж необходимо провести серию из трех—пяти холостых опытов. При этом бомбу выдерживают в течение времени, равного продолжительности главного периода, начиная с момента начала горения вещества, после этого ее вскрывают и титрованием определяют $n_{HNO_3}^K$ ж + $n_{HNO_2}^K$ ж. Параллельно определяют $n_{HNO_3}^K$ ж калориметрическим методом с реактивом Грисса.

$$37)* n_{HNO_3}^K \text{ ж } 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ молей.}$$

$$38)* n_{HNO_3}^K \text{ ж } 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ молей.}$$

Для определения $n_{NO_2}^K$ ж — числа молей NO_2 , находящегося в газовой фазе к концу главного периода, бомбу выдерживают в течение 24 ч после колориметрического опыта. Затем титрованием находят число молей азотной кислоты в бомбовой жидкости ($n_{HNO_3}^K$ ж).

$$39)* n_{HNO_3}^K \text{ ж } 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ молей.}$$

Увеличение числа молей HNO_3 в течение 24-часовой выдержки ($\Delta n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}}$) соответствует числу молей $n_{\text{NO}_2, \text{г}}^{\text{K}}$, перешедших за это время из газовой фазы в бомбовую жидкость. Количество азотной кислоты в бомбовой жидкости зависит от содержания азота в кислородном баллоне, поэтому при смене баллона необходимо повторять серию холостых опытов [4].

- 40) $\Delta n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}} = n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}'} - n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}}$ $0,15 \cdot 10^{-4}$ молей.
 41) $n_{\text{NO}_2, \text{г}}^{\text{K}} = \Delta n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}}$ $0,15 \cdot 10^{-4}$ молей.
 42) $n_{\text{H}_2\text{O}, \text{ж}}^{\text{K}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} + \frac{b}{2} n - \frac{1}{2} n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}} - \frac{1}{2} n_{\text{HNO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} - n_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}^{\text{H}}$, $0,079470$ молей, где учитывается, что $n_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}^{\text{H}} \approx n_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}^{\text{K}}$.
 43) $m_{\text{раст}}^{\text{K}} = 18,015 n_{\text{H}_2\text{O}, \text{ж}}^{\text{K}} + 63,012 n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}} + 47,013 n_{\text{HNO}_2, \text{ж}}^{\text{K}}$, $1,44$ г, где $m_{\text{раст}}^{\text{K}}$ — масса водного раствора HNO_3 и HNO_2 в бомбе.
 44) $C_{\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2}^{\text{K}} = 6301 n_{\text{HNO}_3, \text{ж}}^{\text{K}} + 4701 n_{\text{HNO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} / m_{\text{раст}}^{\text{K}}$, $0,68$ вес. проц.
 45) $\rho_{\text{раст}}^{\text{K}} = 0,9970 + 0,0054 C_{\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2}^{\text{K}}$ [2] $1,0006$ г/см³.
 46) $V_{\text{раст}}^{\text{K}} = m_{\text{раст}}^{\text{K}} / 1000 \rho_{\text{раст}}^{\text{K}}$ $0,0014$ л.
 47) $N_{\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2}^{\text{K}} = n_{\text{HNO}_3}^{\text{K}} + n_{\text{HNO}_2}^{\text{K}} / V_{\text{раст}}^{\text{K}}$ $0,107$ л.
 $N_{\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2}^{\text{K}}$ — нормальность водного раствора HNO_3 + HNO_2 .
 48) $V_{\text{г}}^{\text{K}} = V_0 - V_{\text{раст}}^{\text{K}}$ $0,2956$ л.
 49) $n_{\Sigma \text{CO}_2}^{\text{K}} = a n$ $0,057371$ молей.

Для расчета растворимости CO_2 из смеси O_2 — CO_2 нужно определить x —мольную долю CO_2 в газовой фазе, а также учитывать полное давление газовой смеси $P_{\text{г}}^{\text{K}}$. Вначале оценим x и $P_{\text{г}}^{\text{K}}$ приближенно, а затем уточним.

$$50) \quad x \approx \frac{n_{\Sigma \text{CO}_2}^{\text{K}}}{n_{\text{г}}^{\text{H}} - \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) n + n_{\Sigma \text{CO}_2}^{\text{K}}} \quad 0,15759.$$

Для нахождения $P_{\text{г}}^{\text{K}}$ используем уравнение состояния смеси O_2 — CO_2 со вторым вириальным коэффициентом

$$PV = RTn + B_{\text{см}} \frac{n^2}{V}, \quad (2-10)$$

где для смеси O_2 — CO_2

$$B_{\text{см}} = -(0,407 + 1,032x + 1,619x^2) \text{ л}^2 \text{ атм/моль}^2, \quad (2-11)$$

$$n = n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2}.$$

$$51) \quad n_{\text{г}}^{\text{K}} \approx n_{\text{г}}^{\text{H}} - \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) n + n_{\Sigma \text{CO}_2}^{\text{K}} \quad 0,36404 \text{ молей}.$$

$$52) \quad P_{\text{г}}^{\text{K}} = \frac{24,409 n_{\text{г}}^{\text{K}}}{V_{\text{г}}^{\text{K}}} - \frac{(0,407 + 1,032x + 1,619x^2) (n_{\text{г}}^{\text{K}})^2}{(V_{\text{г}}^{\text{K}})^2}$$

$29,14$ атм.

Вначале рассмотрим растворение CO_2 из смеси $\text{O}_2\text{—CO}_2$ в воде, а затем введем поправочный множитель a_{CO_2} , учитывающий наличие $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ в воде.

Для расчета растворимости газов из смеси используем наиболее точный метод [5, 6], проверенный на смесях, для которых имеются экспериментальные данные по растворимости. Для расчета по этому методу необходимо знать растворимость индивидуальных газов в воде и уравнение состояния для смеси

$$k_i = \frac{x_i}{y_i}, \quad (2-12)$$

где x_i и y_i — мольная доля i -го компонента в газовой и жидкой фазе соответственно; k_i — константа фазового равновесия i -го компонента; k_i^H — константа фазового равновесия i -го компонента для растворимости индивидуального газа в воде.

$$k_i^H = f(T, P). \quad (2-13)$$

53) $k_{\text{CO}_2}^H$, 67,553, при этом учитываем, что $P = P_{\Gamma}^K$

$$k_i = \frac{k_i^H}{\gamma_i}, \quad (2-14)$$

где γ_i — поправочный множитель при растворимости газов из смеси;

$$\gamma_i = f(x_i, P). \quad (2-15)$$

Здесь P — общее давление газовой смеси.

$$y_i = \frac{x_i}{k_i} = \frac{x_i \gamma_i}{k_i^H}. \quad (2-16)$$

$$y_i \approx \frac{n_{i\text{ж}}}{n_{\text{H}_2\text{OЖ}}}. \quad (2-17)$$

Объединив формулы (2-16) и (2-17), получим

$$n_{i\text{ж}} = \frac{x_i \gamma_i n_{\text{H}_2\text{OЖ}}}{k_i^H}. \quad (2-18)$$

При растворении газа в HNO_3 (aq) вводится множитель a_i , учитывающий изменение растворителя. Он определяется экспериментально [7].

$$n_{i\text{ж}} = \frac{x_i \gamma_i n_{\text{H}_2\text{OЖ}}}{k_i^H a_i}. \quad (2-19)$$

Для смеси $\text{O}_2\text{—CO}_2$:

$$54) \lg \gamma_{\text{CO}_2} = - \frac{0,265(1-x)^2}{\frac{595,844}{P_{\Gamma}^K} - 0,407 - 1,032x - 1,619x^2}$$

Г,9905198.

55) γ_{CO_2} 0,97840.

Формула для $\lg \gamma_{\text{CO}_2}$ выводится по известному уравнению состояния для смеси O_2-CO_2 .

56) $a_{\text{CO}_2} = 1 - 0,01 C_{\text{HNO}_3+\text{HNO}_2}^{\text{K}}$ 0,9933.

Формула для a_{CO_2} является результатом экстраполяции экспериментальных данных [7].

Значения $k_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$ для 25° С и различных давлений рассчитываются по экспериментальным данным [8] для растворимости CO_2

Таблица 2

Таблица 3

P , атм	$k_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$	$C_{\text{HNO}_3+\text{HNO}_2}^{\text{K}}$ вс. проц.	B
20	93,023		
22	85,763	0,0	1,0000
24	79,681		
26	74,571	0,4	0,9973
28	70,225	0,8	0,9947
30	66,445		
32	63,212		
34	60,350	1,2	0,9920
36	57,837		

в воде (табл. 2). Для растворимости CO_2 в $(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)_{\text{aq}}$ из смеси O_2-CO_2 :

$$57) n_{\text{CO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} = \frac{x \gamma_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2\text{O}, \text{ж}}^{\text{K}}}{k_{\text{CO}_2}^{\text{H}} a_{\text{CO}_2}} \quad 0,00018262 \text{ молей.}$$

$$58) n_{\text{CO}_2, \text{г}}^{\text{K}} = n_{\text{CO}_2}^{\text{K}} - n_{\text{CO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} \quad 0,057188 \text{ молей.}$$

Для вычисления растворимости $\text{O}_2 + \text{N}_2$ из смеси O_2-CO_2 также используются методы [5, 6], следовательно, справедлива формула [2-18]. Для вычисления $k_{\text{O}_2}^{\text{H}}$ используется закон Генри

$$y_{\text{O}_2} = 0,0000228P \quad [2], \quad (2-20)$$

где y_{O_2} — мольная доля O_2 в водном растворе; P — полное давление смеси O_2-CO_2 .

$$59) k_{\text{O}_2}^{\text{H}} = \frac{1}{0,0000228P_{\text{г}}^{\text{K}}} \quad 1505,14.$$

Формула для $\lg \gamma_{\text{O}_2}$ выводится по известному уравнению состояния для смеси O_2-CO_2 [5, 6].

$$60) \lg \gamma_{\text{O}_2} = - \frac{595,84}{P_{\text{г}}^{\text{K}}} - 0,407 - 1,032x - 1,619x^2,$$

1,9996682, где x — мольная доля CO_2 в газовой фазе.

$$61) \gamma_{\text{O}_2} \quad 0,99924.$$

62) $a_{\text{O}_2} = 1 + 0,001 C_{\text{HNO}_3+\text{HNO}_2}^{\text{K}}$ 1,0007, где a_{O_2} получено в результате экстраполяции экспериментальных данных [7].

$$63) n_{(O_2+N_2)}^K \text{ ж} = \frac{(1-x) \gamma_{O_2} n_{H_2O \text{ ж}}^K}{K_{O_2}^n \sigma_{O_2}} = 0,000044414 \text{ молей, где}$$

$(1-x)$ — мольная доля $O_2 + N_2$ в газовой фазе.

$$64) n_{(O_2+N_2)}^K \Gamma = n_{\Sigma(O_2+N_2)}^K - n_{(O_2+N_2)}^K \text{ ж} = 0,30636 \text{ молей.}$$

Учитывая, что $n_{H_2O \Gamma}^K \approx n_{H_2O \Gamma}^K$, получим

$$65) n_{\Gamma}^K = n_{(O_2+N_2)}^K \Gamma + n_{CO_2 \Gamma}^K + n_{H_2O \Gamma}^K = 0,36393 \text{ молей.}$$

$$66) x = n_{CO_2 \Gamma}^K / n_{\Gamma}^K = 0,15714.$$

Сравнение с результатом п. 50 показывает, что приближение в п. 50 удовлетворительно.

Значение g — отношения давления пара воды над раствором $HNO_3 + HNO_2$ к давлению пара над чистой водой может быть взято из табл. 3 [2].

$$67) g = 0,9933.$$

Для вычисления концентрации насыщенного пара воды в газовой смеси O_2-CO_2 используется формула

$$C_w = C_0 + \alpha P, \quad (2-21)$$

где α изменяется линейно с мольной долей CO_2 ;

$$C_w = 0,02304 + (0,000105 + 0,00037x) P \text{ г/л} \quad [2]. \quad (2-22)$$

$$68) n_{H_2O \Gamma}^K = \frac{g [0,02304 + (0,000105 + 0,00037x) P_{\Gamma}^K] V_{\Gamma}^K}{18,015} = 0,00045279 \text{ молей.}$$

3. Расчет поправок Уошберна

Приведение Уошберна осуществляется по табл. 1.

1. $n_{H_2O \Gamma}^H$ молей жидкой воды находятся в стандартном состоянии при $25^\circ C$. Уменьшаем их давление от 1 атм — до давления насыщения пара при $25^\circ C$, испаряем и в парообразном состоянии уменьшаем давление до нуля. Изменения внутренней энергии составят

$$\Delta U_1 = n_{H_2O \Gamma}^H \left\{ \Delta U_{H_2O \text{ ж}} \Big|_{P_{\text{нас. H}_2O}}^0 + \Delta U_{\text{исп. H}_2O} + \Delta U_{H_2O \Gamma} \Big|_{P_{\text{нас. H}_2O}}^0 \right\}. \quad (3-1)$$

Можно показать, что изменением энергии при уменьшении давления можно пренебречь по сравнению с изменением энергии при испарении.

Следовательно

$$\Delta U_1 = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} \Delta U_{\text{исп. H}_2\text{O}} \quad (3-2)$$

$$\Delta H_{\text{исп. H}_2\text{O}} = 43\,991 \text{ дж/моль [2]}, = 2442,6 \frac{\text{дж}}{\text{г}}$$

$$\Delta U_{\text{исп. H}_2\text{O}} = 41\,514 \text{ дж/моль [2]},$$

так как

$$\Delta H_{\text{исп.}} - \Delta U_{\text{исп.}} \approx RT. \quad 2477 \frac{\text{дж}}{\text{моль}} \quad (3-3)$$

$$69) \Delta U_1 = 41\,514 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} 15,90 \text{ дж.}$$

II. $(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}) n$ молей O_2 (эквивалентное количество кислорода) находятся в стандартном состоянии при 25°C . Уменьшаем их давление от 1 атм до нуля. В этой области давлений газ близок к идеальному, следовательно, внутренняя энергия не зависит от давления, т. е. $\Delta U_{\text{II}} = 0$.

III. Кислород после шага II смешиваем с $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ молями водяного пара после шага I и с $[n_{\Sigma(\text{O}_2 + \text{N}_2)}^{\text{H}} - (a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}) n]$ молями избытка газа $\text{O}_2 + \text{N}_2$ при $P = 0$ и 25°C . $\Delta U_{\text{III}} = 0$, так как газы при нулевом давлении можно считать идеальными, и их энергия смешения равна нулю.

IV. $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ молей жидкой воды и n молей вещества в стандартном состоянии помещаем в бомбу при 25°C . $\Delta U_{\text{IV}} = 0.30 \text{ атм}$

V. Сжимаем жидкую воду $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ до давления P_{Γ}^{H} . Для используемой области давлений $(\frac{\Delta U}{\Delta P})_{\Gamma}$ можно считать постоянным

$$\Delta U_{\text{V}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} (\frac{\Delta U}{\Delta P})_{\Gamma, \text{H}_2\text{O}} (P_{\Gamma}^{\text{H}} - 1),$$

$$(\frac{\Delta U}{\Delta P})_{298^\circ \text{K}, \text{H}_2\text{O}} = -0,1402 \text{ дж/моль} \cdot \text{атм} = -0,00778 \text{ дж/г} \cdot \text{атм.}$$

$$70) \Delta U_{\text{V}} = -0,1402 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} (P_{\Gamma}^{\text{H}} - 1) - 0,21 \text{ дж.}$$

VI. Сжигаемые вещества сжимаем от 1 атм до P_{Γ}^{H} .

$$71)^* (\frac{\Delta U'}{\Delta P})_{\Gamma} = -1,4305 \text{ дж/моль} \cdot \text{атм [9]}, \text{ без к-та}$$

$$(\frac{\Delta U''}{\Delta P})_{\Gamma},$$

$$(\frac{\Delta U'''}{\Delta P})_{\Gamma}.$$

Если $(\frac{\Delta U'}{\Delta P})_{\Gamma}$, $(\frac{\Delta U''}{\Delta P})_{\Gamma}$ и $(\frac{\Delta U'''}{\Delta P})_{\Gamma}$ не известны, то для их вычисления можно использовать приближенную формулу [1]

$$(\frac{\Delta U}{\Delta P})_{\Gamma} \approx -9,807 \cdot 10^{-2} TV\beta \text{ дж/моль} \cdot \text{атм}, \quad (3-4)$$

где V — объем моля вещества, α ; β — коэффициент объемного расширения данного вещества, $1/град$; T — температура, $^{\circ}K$.

$$72) \Delta U_{VI} = \Delta U_{\text{вещ}} \Big|_1^{P_1^H} = \left[n' \left(\frac{\Delta U'}{\Delta P} \right)_T + n'' \left(\frac{\Delta U''}{\Delta P} \right)_T + n''' \left(\frac{\Delta U'''}{\Delta P} \right)_T \right] \times \\ \times [P_1^H - 1] - 0,33 \text{ дж.}$$

VII. $n_{(O_2+N_2)}^H$ ж молей газов $O_2 + N_2$ из смеси после шага III растворяем в жидкой воде.

$$\Delta U_{VII} = n_{(O_2+N_2)}^H \text{ ж } \Delta U_{\text{раст. } (O_2+N_2)}, \quad (3-5)$$

$$\Delta U_{\text{раст. } (O_2+N_2)} = -9615 \text{ дж/моль [10].}$$

$$73) \Delta U_{VII} = -9615 n_{(O_2+N_2)}^H \text{ ж } - 0,33 \text{ дж.}$$

VIII. $n_{(O_2+N_2+H_2O)}^H$ молей смеси газов $O_2 + N_2 + H_2O_{(г)}$ сжимаем в оставшееся пространство бомбы до давления P_1^H

$$\Delta U_{VIII} = n_{(O_2+N_2+H_2O)}^H \Delta U_{O_2,г} \Big|_0^{P_1^H}, \quad (3-6)$$

$$\Delta U_{O_2,г} \Big|_0^P = -6,586P \text{ дж/моль [2, 11].} \quad (3-7)$$

$$74) \Delta U_{VIII} = -6,586 P_1^H n_{(O_2+N_2+H_2O)}^H - 72,80 \text{ дж.}$$

IX. Помещаем бомбу в калориметрическую систему при $25^{\circ}C$ и проводим реакцию. Величина $\Delta U_{IX} = \Delta U_B$ находится в результате калориметрического опыта.

$$75) \Delta U_{IX} = 26466,27 \text{ дж.}$$

X. Удаляем из бомбы и калориметра жидкую и газовую фазы при $25^{\circ}C$ и помещаем отдельно при давлении P_1^K . $\Delta U_X = 0$.

XI. Растворившемуся CO_2 позволяем испариться из жидкой фазы и расширяться до пренебрежимо малого давления.

$$\Delta U_{XI} = \Delta U_{\text{исп}CO_2} n_{CO_2}^K \text{ ж.} \quad (3-8)$$

$$\Delta H_{\text{исп}CO_2} = 19414 \text{ дж/моль [2].}$$

Следовательно,

$$\Delta U_{\text{исп}CO_2} = 16945 \text{ дж/моль [2].}$$

$$76) \Delta U_{XI} = 16945 n_{CO_2}^K \text{ ж } 3,10 \text{ дж.}$$

XII. Растворившимся $O_2 + N_2$ позволяем испариться из жидкой фазы и расширяться до пренебрежимо малого давления.

$$\Delta U_{XII} = \Delta U_{\text{исп}O_2} n_{(O_2+N_2)}^K \text{ ж.} \quad (3-9)$$

Так как $\Delta U_{\text{исп}O_2} = 9615 \text{ дж/моль}$, то

$$77) \Delta U_{XII} = 9615 n_{(O_2+N_2)}^K \text{ ж } 0,42 \text{ дж.}$$

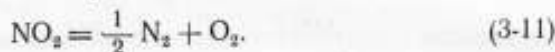
XIII. Уменьшаем давление жидкой фазы от P_f^K до 1 атм.

$$\Delta U_{XIII} = \Delta U_{\text{раст}}^K \Big|_{P_f^K}^1 = \left(\frac{\Delta U}{\Delta P} \right)_{T_{\text{раст}}} m_{\text{раст}}^K (1 - P_f^K). \quad (3-10)$$

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta P} \right)_{T_{\text{раст}}} \approx \left(\frac{\Delta U}{\Delta P} \right)_{T_{\text{H}_2\text{O}(ж)}} = -0,00778 \text{ дж/г} \cdot \text{атм.}$$

$$78) \Delta U_{XIII} = -0,00778 m_{\text{раст}}^K (1 - P_f^K) 0,33 \text{ дж.}$$

XIV. Проводим реакцию распада NO_2 .



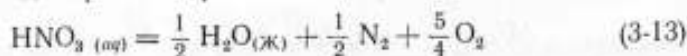
Газы O_2 и N_2 , полученные в результате распада NO_2 , приводим к нулевому давлению.

$$\Delta U_{XIV} = \Delta U_{\text{распNO}_2} n_{\text{NO}_2}^K. \quad (3-12)$$

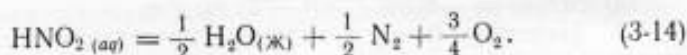
$$\Delta U_{\text{распNO}_2} = -32\,819 \text{ дж/моль при } 25^\circ \text{C и давлении } 30 \text{ атм.}$$

$$79) \Delta U_{XIV} = -32\,819 n_{\text{NO}_2}^K - 0,46 \text{ дж.}$$

XV. Проводим реакции распада HNO_3 и HNO_2 .



и



Газообразные продукты распада O_2 и N_2 приводим к нулевому давлению.

$$\Delta U_{XV} = \Delta U_{\text{распHNO}_3} n_{\text{HNO}_3}^K + \Delta U_{\text{распHNO}_2} n_{\text{HNO}_2}^K, \quad (3-15)$$

где $\Delta U_{\text{распHNO}_3}$ — функция концентрации HNO_3 в водном растворе (табл. 4).

Таблица 4

$C_{\text{HNO}_3+\text{HNO}_2}$ вс. проц.	$\Delta U_{\text{расп HNO}_3}$ дж/моль	$C_{\text{HNO}_3+\text{HNO}_2}$ вс. проц.	$\Delta U_{\text{расп HNO}_3}$ дж/моль
0	60 149	0,8	59 756
0,1	59 973	1,0	59 735
0,2	59 902	1,5	59 693
0,3	59 831	2,0	59 668
0,4	59 814	2,5	59 655
0,5	59 798	3,0	59 647
0,6	59 781	3,5	59 647
0,7	59 764		

Так как количество HNO_2 в бомбовой жидкости мало, то принимаем, что $\Delta U_{\text{расп HNO}_2}$ не зависит от концентрации водного раствора $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$, и используем значение для 0,1л раствора HNO_2 .

$$\Delta U_{\text{расп HNO}_2} = -27\,614 \text{ дж/моль [2].}$$

$$80) \Delta U_{\text{XV}} = \Delta U_{\text{расп HNO}_2} n_{\text{HNO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} - 27\,614 n_{\text{HNO}_2, \text{ж}}^{\text{K}} \cdot 9,16 \text{ дж.}$$

XVI. Уменьшаем давление газовой смеси $\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ от $P_{\text{Г}}^{\text{K}}$ до нуля.

$$\Delta U_{\text{XVI}} = \Delta U_{\text{Г}} \Big|_{P_{\text{Г}}^{\text{K}}}^0 n_{\text{Г}}^{\text{K}}. \quad (3-16)$$

В данном случае пренебрегаем наличием незначительных примесей N_2 , NO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

$$\Delta U_{\text{Г}} \Big|_0^P = -6,586 [1 + 1,69x(1+x)] P \text{ дж/моль [2],} \quad (3-17)$$

где x — мольная доля CO_2 в газовой смеси.

$$81) \Delta U_{\text{XVI}} = -6,586 [1 + 1,69x(1+x)] (0 - P_{\text{Г}}^{\text{K}}) n_{\text{Г}}^{\text{K}} \cdot 91,29 \text{ дж.}$$

XVII. Газы $\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{N}_2$, CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ отделяем друг от друга, а CO_2 переводим в стандартное состояние. $\Delta U_{\text{XVII}} = 0$. Энергия смешения газов при нулевом давлении равна нулю. Давление CO_2 изменяется от нуля до 1 атм. Можно считать, что в этой области CO_2 является идеальным, т. е. внутренняя энергия не зависит от давления.

XVIII. Пар ($n_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^{\text{K}}$) сжимаем до давления насыщения и конденсируем. Затем полученную жидкость сжимаем до давления 1 атм.

$$\Delta U_{\text{XVIII}} = n_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^{\text{K}} \left\{ \Delta U_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} \Big|_0^{P_{\text{нас H}_2\text{O}}} + \Delta U_{\text{конд. H}_2\text{O}} + \Delta U_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} \Big|_{P_{\text{нас. H}_2\text{O}}}^1 \right\} \quad (3-18)$$

Как и в п. I, существенно только изменение энергии при конденсации.

$$\Delta U_{\text{XVIII}} = \Delta U_{\text{конд H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^{\text{K}}. \quad (3-19)$$

$$\Delta U_{\text{конд. H}_2\text{O}} = -41\,514 \text{ дж/моль.}$$

$$82) \Delta U_{\text{XVIII}} = -41\,514 n_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^{\text{K}} - 18,79 \text{ дж.}$$

Совокупность шагов I—VIII соответствует переходу: начальное состояние идеализированной реакции горения → начальное состояние реальной реакции в бомбе. Изменение внутренней энергии составит

$$\Delta U^I = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \dots + \Delta U_{\text{VIII}}. \quad (3-20)$$

Совокупность шагов X—XVIII соответствует переходу: конечное состояние изотермической реакции в бомбе \rightarrow конечное состояние идеализированной реакции. Изменение внутренней энергии составит

$$\Delta U^{II} = \Delta U_X + \Delta U_{X_I} + \dots + \Delta U_{X_{VIII}}. \quad (3-21)$$

$$83) \Delta U^I + \Delta U^{II} = \Delta U_I + \dots + \Delta U_{VIII} + \Delta U_X + \dots + \Delta U_{X_{VIII}} \quad 27,28 \text{ дж.}$$

$$84) \Delta U^0 = \Delta U_B + (\Delta U^I + \Delta U^{II}) \quad -26 \ 438,99 \text{ дж.}$$

$$85) \Delta U^{0'} = \Delta U^0 - \Delta U^{0''} - \Delta U^{0'''} \quad -26 \ 438,99 \text{ дж.}$$

$$86) \frac{\Delta U^{0'}}{m'} \quad -26 \ 415,21 \text{ дж/г.}$$

$$87) \frac{\Delta U^{0'}}{n'} \quad -3225,905 \text{ кдж/моль.}$$

4. Выбор физических констант и уравнений, использованных в методе

Рассмотрим те пункты приведенной выше схемы вычислений, уравнения которых и входящие в них числовые величины требуют проверки или изменения.

31) Данных для проверки концентрации водяного пара в кислороде нет, поэтому коэффициенты в формуле (2-2) оставлены без изменения.

33) В работе [2] использовано уравнение состояния для O_2 со вторым вириальным коэффициентом, взятым из [12].

В настоящей работе использовано уравнение состояния с двумя вириальными коэффициентами. Значения вириальных коэффициентов взяты из справочника [3].

Расчет теплового эффекта компримирования газовой фазы бомбы в начальном состоянии при использовании уравнения [2] дает $-72,76 \text{ дж/г}$, а использование предложенного нами уравнения дает $-72,72 \text{ дж/г}$.

35) Значение константы Генри $0,0000228 \text{ моль/моль } H_2O \text{ атм}$ заимствовано из работы [2]. При проверке это значение использовалось для расчета растворимости в ближайшей экспериментальной точке [13]. Экспериментальное значение растворимости O_2 равно $0,70 \text{ см}^3$ (при $t = 0^\circ \text{C}$, $P = 760 \text{ мм Hg}$)/г воды при 25°C и $25,16 \text{ атм}$. Вычисленное для проверки значение растворимости при тех же условиях равно $0,71$. Сравнение показывает, что можно сохранить значение константы Генри, равное $0,0000228 \text{ моль/моль } H_2O \cdot \text{атм}$ [2].

52) В работе [2] используется следующее уравнение состояния для смеси O_2-CO_2

$$PV = nRT (1 - \mu P), \quad (4-1)$$

где $\mu = 0,00061 [1 + 3,21x (1 + 1,33x)]$; x — мольная доля CO_2 в смеси O_2-CO_2 .

Это уравнение строго применимо для 20° С. В целях проверки вычислим по нему значение второго вириального коэффициента и сравним с экспериментально определенным значением [14].

$$PV = RT + B_{см}P, \quad (4-2)$$

где $B_{см}$ — второй вириальный коэффициент для смеси.

При $N_{O_2} = N_{CO_2} = \frac{1}{2}$ и $T = 303,15^\circ \text{ К}$ $B_{см} = -0,052 \text{ л}$, получено экспериментально в статье [14]. Подставив $x = \frac{1}{2}$ и $T = 303,15^\circ \text{ К}$ в уравнение (4-1), получим $B_{см} = -0,056 \text{ л}$. Расхождение этих значений еще раз доказывает, что нужно вывести уравнение состояния для смеси O_2-CO_2 при 25° С.

По методу Кричевского — Казарновского [15] было получено уравнение

$$PV = 24,409n - \frac{(0,407 + 1,032x + 1,619x^2)n^2}{V}, \quad (4-3)$$

где $n = n_{O_2} + n_{CO_2}$; x — мольная доля CO_2 в смеси O_2-CO_2 .

Уравнение (4-3) выведено для 25° С. По этому методу нужно знать уравнение состояния индивидуальных газов и одну экспериментальную точку для смеси.

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + a N_1 N_2 (P_1^0 - P_2^0), \quad (4-4)$$

(4-4) — уравнение состояния Кричевского — Казарновского, где P — полное давление смеси; P_1^0 и P_2^0 — давления чистых компонентов при мольных объемах, равных мольному объему газовой смеси; N_1 и N_2 — мольные доли компонентов; a — константа, определяемая по экспериментальной точке.

Для чистых O_2 и CO_2 использовались уравнения состояния Битти — Бриджмена [16]

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}, \quad (4-5)$$

где $\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$; $\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2}$; $\delta = -\frac{RB_0bc}{T^2}$; A_0, B_0, c, b и a — константы, характерные для каждого газа.

В качестве экспериментальной точки использовалось значение второго вириального коэффициента [14]. Результаты работы [14] согласуются с более ранними исследованиями [17, 18].

Рассмотрим вывод уравнения (4-3). Пусть $V = 1 \text{ л}$, тогда по уравнению (4-2) можно вычислить давление смеси P при $N_{O_2} = N_{CO_2}$ и $T = 303,15^\circ \text{ К}$; $P = 23,64683 \text{ атм}$.

При этих же условиях по уравнению (4-5) вычисляются $P_{CO_2}^0$ и $P_{O_2}^0$; числовые значения констант взяты из [16]: $P_{CO_2}^0 = 21,99797 \text{ атм}$; $P_{O_2}^0 = 24,52420 \text{ атм}$.

Из уравнения (4-4)

$$a = \frac{P - P_{CO_2}^0 N_{CO_2} - P_{O_2}^0 N_{O_2}}{N_{CO_2} N_{O_2} (P_{CO_2}^0 - P_{O_2}^0)}. \quad (4-4')$$

Подстановка числовых значений в (4-4') дает $a = -0,610782$.

Пусть x — мольная доля CO_2 , тогда уравнение (4-4) с учетом (4-5) примет вид

$$\begin{aligned} P = & \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} [(1-x)\beta_{O_2} + x\beta_{CO_2} + ax(1-x)(\beta_{CO_2} - \beta_{O_2})] + \\ & + \frac{1}{V^3} [(1-x)\gamma_{O_2} + x\gamma_{CO_2} + ax(1-x)(\gamma_{CO_2} - \gamma_{O_2})] + \\ & + \frac{1}{V^4} [(1+x)\delta_{O_2} + x\delta_{CO_2} + ax(1-x)(\delta_{CO_2} - \delta_{O_2})]. \quad (4-6) \end{aligned}$$

Подстановка в уравнение (4-6) числовых констант и отбрасывание двух последних членов приводит к уравнению (4-3).

В результате расчета теплового эффекта компримирования газовой фазы в конечном состоянии по принятому ранее уравнению (4-1) и по предложенному нами уравнению (4-3) получено 91,80 и 91,21 дж/г соответственно.

53) Табл. 2 рассчитана по данным работы [8], где табулированы значения мольной доли CO_2 в водном растворе для различных давлений CO_2 над раствором. При расчете константы фазового равновесия $R_{CO_2}^n$ для раствора чистого CO_2 в воде пренебрегаем наличием небольшого количества пара в CO_2 и используем формулу [5]

$$k_{CO_2}^n = \frac{1}{\mu_{CO_2}}. \quad (4-7)$$

$$\begin{aligned} 54) \quad RT \ln \gamma_1 = & (P - P_1^0) V - \int_{\infty}^V (P - P_1^0) dV - \\ & - \int_{\infty}^V N_2 \left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{P, T} dV \quad (4-8) \end{aligned}$$

— термодинамическое выражение [5, 6] поправочного коэффициента γ_1 в уравнении (2-14) для растворимости газов из смеси.

Объединив (4-8) и (4-4), получим

$$\lg \gamma_1 = \frac{aN_2^2}{2,303RT} \int_{\infty}^V (P_1^0 - P_2^0) dV. \quad (4-9)$$

Найдем отдельно выражение для $\int_m^V (P_1^0 - P_2^0) dV$.

$$\int_m^V (P_1^0 - P_2^0) dV \approx \int_m^V \frac{1}{V^2} (\beta_{CO_2} - \beta_{O_2}) dV =$$

$$= -\frac{1}{V} (\beta_{CO_2} - \beta_{O_2}) = -\frac{\beta_{CO_2} - \beta_{O_2}}{\frac{RT}{P} + \frac{\beta_{см}}{RT}} \quad (4-10)$$

При выводе формулы (4-10) в уравнениях Битти—Бриджмена для O_2 , CO_2 и смеси отбрасывались все члены после второго

$$\lg \gamma_{CO_2} = -\frac{a(1-x)^2(\beta_{CO_2} - \beta_{O_2})}{2,303RT \left(\frac{RT}{P} + \frac{\beta_{см}}{RT} \right)} \quad (4-11)$$

Подставив числовые значения в уравнение (4-11), получим

$$\lg \gamma_{CO_2} = -\frac{0,265(1-x)^2}{\frac{595,844}{P} - 0,407 - 1,032x - 1,619x^2} \quad (4-12)$$

где P — полное давление смеси; x — мольная доля CO_2 в смеси O_2-CO_2 .

56) CO_2 растворяется в слабом растворе HNO_3 . В [7] экспериментальным путем определено отношение растворимости CO_2 в воде к растворимости этого газа в $HNO_3(aq)$ (a_{CO_2}) для различных концентраций водного раствора при $25^\circ C$ (табл. 5).

Экстраполяция экспериментальных значений a_{CO_2} для слабых растворов HNO_3 дает выражение

$$a_{CO_2} = 1 - 0,01C_{HNO_3} \quad (4-13)$$

В работе [2] растворимость CO_2 из газовой смеси O_2-CO_2 в водном растворе HNO_3 находится по таблицам, способ получения таблиц не указан. Расчет теплового эффекта растворения CO_2 в жидкой фазе бомбы по прежней и по предложенной нами методике дает 3,35 и 3,10 дж/г соответственно.

60) Растворимость O_2 из смеси O_2-CO_2 определялась аналогично методом [5, 6]. Объединив уравнения (4-9) и (4-10), получим

$$\lg \gamma_{O_2} = -\frac{aN_{CO_2}^2(\beta_{CO_2} - \beta_{O_2})}{2,303 \left[\frac{(RT)^2}{P} + B_{см} \right]} \quad (4-14)$$

Таблица 5

C_{HNO_3} вес. проц.	a_{CO_2}
3,1	0,968
6,1	0,960
11,9	0,880

Подставив в выражение (4-16) числовые значения, находим

$$\lg \gamma_{O_2} = \frac{0,265x^2}{\frac{595,844}{P} - 0,407 - 1,032x - 1,619x^2} \quad (4-14')$$

Расчет теплового эффекта растворения O_2 в жидкой фазе бомбы по прежней и по предложенной нами методике дает 0,09 и 0,04 дж/г соответственно.

67) Данных для проверки табл. 3 нет.

68) Значений для определения концентрации водяного пара в газах CO_2 , $CO_2 + O_2$ нет. Формула (2-22) не проверена.

69) Значение $\Delta U_{испH_2O}$ при 25° С взято из работы [2], выбор его подтвержден в справочнике [19].

70) $\left(\frac{\Delta U}{\Delta P}\right)_{298^\circ K, H_2OЖ} = -0,1402 \text{ дж/моль} \cdot \text{атм}$ [2].

Для воды при 20° С, по данным справочника [20], $\beta = 0,207 \times 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ (коэффициент объемного расширения), $V = 0,01807 \text{ л/моль}$, $T = 293,15^\circ K$. Подставив эти значения в формулу (3-4), получим $\left(\frac{\Delta U}{\Delta P}\right)_{T, H_2OЖ} \approx -0,1113 \text{ дж/моль} \cdot \text{атм}$ при 20° С, что согласуется со значением работы [2].

71) $\left(\frac{\Delta U}{\Delta P}\right)_{298^\circ K} = -1,4305 \text{ дж/атм} \cdot \text{моль}$ — экспериментальные данные для бензойной кислоты [9].

73) В работе [2] использовано значение из справочника [21] $\Delta H_{\text{раст } O_2} = -15 899 \text{ дж/моль}$ при 25° С.

В справочнике [21] указано несколько источников этого значения, последний из них датирован 1913 г. [22].

Значения $-\Delta H_{\text{раст } O_2}$ в воде при 25° С, полученные различными авторами, приведены в табл. 6 [23].

Таблица 6

	Теоретический расчет	Экспериментальные данные			
		11 924 (12 343) *	12 510	12 385	12 092
$-\Delta H_{\text{раст } O_2}, \text{ дж/моль}$ Источник	10 389 [23]	[24]	[25]	[26]	[10]

* Вычислено Химмелблун по данным работы [27].

Из табл. 6 видно, что экспериментальные данные согласуются между собой. Значение [2] не включено как устаревшее. Расхождение теоретического и экспериментальных значений объясняется тем, что автор [23] выдвигает новую теорию растворимости газов в воде и рассчитывает теплоту растворимости согласно этой теории.

Выбрано значение $\Delta H_{\text{раст O}_2} = -12\,092 \text{ дж/моль}$ как наиболее точное. Погрешность этого значения составляет 1% [10]. Оно получено с помощью очень точных измерений растворимости O_2 в воде. Тогда $\Delta U_{\text{раст O}_2} = -9615 \text{ дж/моль}$. (-2472)

74) См. п. 81, так как п. 74 является частным случаем п. 81.

76) Экспериментальные значения $\Delta H_{\text{исп CO}_2}$ приведены в табл. 7.

Таблица 7

$\Delta H_{\text{исп CO}_2}$ дж/моль	19 414*	19 790**	20 920	20 711
Источник Температура, °C	[28] 25	[25] 25	[29] 20—60	[30] 20—35

* Использовано в статье [2], заимствовано из справочника [21], где приведено несколько источников этого значения. Последний источник датирован 1941 г. [28].
** Рассчитано по экспериментальным данным [31].

В табл. 7 наиболее точными являются значения [28] и [25], они относятся к 25° С. Эти значения согласуются между собой, поэтому мы сохраняем значение [28], использованное в работе [2]. Следовательно, $\Delta U_{\text{исп CO}_2} = 16\,945 \text{ дж/моль}$ [2] при 25° С.

$$\Delta U_{\text{исп. NO}_2} = -\Delta U_{f, \text{NO}_2}, \quad (4-15)$$

$\Delta H_{f, \text{NO}_2} = 33\,853 \text{ дж/моль}$ [21] при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 298,15^\circ \text{ К}$. Нужно найти $\Delta U_{f, \text{NO}_2}$ для условий эксперимента, а именно: $P = 30 \text{ атм}$ и $T = 298,15^\circ \text{ К}$. Как известно [32],

$$\Delta H_{P, T} = \Delta H_{P=1, T} + \int_1^P \Delta V dP - T \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right) dP. \quad (4-16)$$

Выбираем уравнение состояния в следующем виде

$$PV = RT + BP. \quad (4-17)$$

Отсюда следует, что

$$\int_1^P \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right) dP = (P-1) \left(B - T \frac{dB}{dT} \right). \quad (4-18)$$

Для реакции (2-9)

$$\Delta H_{P, T} = \Delta H_{P=1, T} + (P-1) \left[\left(B_{\text{NO}_2} - T \frac{dB_{\text{NO}_2}}{dT} \right) - \left(B_{\text{O}_2} - T \frac{dB_{\text{O}_2}}{dT} \right) - \frac{1}{2} \left(B_{\text{N}_2} - T \frac{dB_{\text{N}_2}}{dT} \right) \right]. \quad (4-19)$$

В соответствии с [32]

$$B_{\text{NO}_2} = \frac{9RT_c}{128P_c} \left[1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right] = -0,28693 \text{ л} \quad (4-20)$$

откуда

$$\frac{dB_{\text{NO}_2}}{dT} = \frac{27RT_c^3}{32P_cT^3} \quad (4-21)$$

Так как для NO_2 имеем $T_c = 431^\circ \text{ К}$ и $P_c = 100 \text{ атм}$ [19], то при $T = 298,15^\circ \text{ К}$ получим $T \frac{dB_{\text{NO}_2}}{dT} = 0,62360 \text{ л}$.

Вириальные коэффициенты O_2 и N_2 и их производные приведены в табл. 8 [3].

Таблица 8

Газ	Температура, °К	Вириальный коэффициент B , см ³ /моль	$T \frac{dB}{dT}$, см ³ /моль
O_2	298,15	-15,70	64,41
N_2	298,15	-4,85	58,29

Подставляя числовые значения в уравнение (4-19), получим $\Delta H_{f, \text{NO}_2} = 31 581 \text{ дж/моль}$ для $P = 30 \text{ атм}$ и $T = 298,15^\circ \text{ К}$.

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \quad (4-22)$$

Учитывая, что для реакции (2-9) $\Delta(PV) = \frac{1}{2} RT$, а также уравнения (4-15) и (4-22), имеем $\Delta U_{\text{распNO}_2} = -32 819 \text{ дж/моль}$ для $P = 30 \text{ атм}$ и $T = 298,15^\circ \text{ К}$.

80) Нужно найти ΔU при 25° С для реакции (3-13)

$$\Delta H_{\text{реак}} = \frac{1}{2} \Delta H_{f, \text{H}_2\text{OЖ}} - \Delta H_{f, \text{HNO}_3(\text{aq})} \quad (4-23)$$

где $\Delta H_{f, \text{H}_2\text{OЖ}} = -285 838 \text{ дж/моль}$ [21]; $\Delta H_{f, \text{HNO}_3(\text{aq})} = -206 146 \text{ дж/моль}$ для 0,1л раствора [21].

Подставив числовые значения в формулу (4-23), получим $\Delta H_{\text{реак}} = 63 227 \text{ дж/моль}$ для 0,1л водного раствора HNO_3 . Принимая во внимание, что для реакции (3-13) $\Delta(PV) = \frac{7}{4} RT$, при использовании соотношения (4-22) получим $\Delta U_{\text{реак}} = 58 886 \text{ дж/моль}$ для 0,1л водного раствора HNO_3 .

Далее вычисляем $\Delta U_{\text{реак}}$, используя более новые данные $\Delta H_{f, \text{H}_2\text{OЖ}} = -285 830 \pm 40,2 \text{ дж/моль}$ [33], $\Delta H_{f, \text{HNO}_3(\text{aq})} = -207 024 \text{ дж/моль}$ для 0,1л раствора [19]. Применяя (4-23) и (4-22), соответственно находим $\Delta H_{\text{реак}} = 64 109 \text{ дж/моль}$ и $\Delta U_{\text{реак}} = 59 773 \text{ дж/моль}$ для 0,1л водного раствора HNO_3 . Таким образом $\Delta U_{\text{реак}}$ значительно изменилось.

В работе [2] поправка на образование HNO_3 была разбита на два пункта. Вначале концентрация водного раствора HNO_3 доводилась до 0,1л и рассчитывался соответствующий тепловой эффект, а затем вычислялся тепловой эффект реакции распада HNO_3 из водного раствора 0,1л.

Можно рассчитать $\Delta U_{\text{реак}}$ распада как функцию C_{HNO_3} в водном растворе, что сделано в табл. 4, при этом использованы данные [19].

81) Выражение $\left(\frac{\Delta U_{\text{см}}}{\Delta P}\right)_T$ получено в работе [11] экспериментально следующим образом: найдены значения $\left(\frac{\Delta U_{\text{см}}}{\Delta P}\right)_T$ для четырех значений мольной доли CO_2 , по трем значениям найдено выражение для $\left(\frac{\Delta U_{\text{см}}}{\Delta P}\right)_T$ как функция x , на четвертом значении это выражение, очевидно, проверено. Эта зависимость взята нами без изменений и использована при расчетах.

Поправки Уошберна сведены в табл. 9.

Таблица 9

Процессы	Расчет по методу [2]			Расчет с учетом изменений, принятых в настоящей статье		
	Начальное состояние	Конечное состояние	Разность	Начальное состояние	Конечное состояние	Разность
Компримирование газовой фазы бомбы	-72,76	91,80	18,04	-72,72	91,21	18,49
Окисление азота		9,92	9,92		8,70	8,70
Испарение воды в газovou фазу бомбы	15,90	-18,91	-3,01	15,90	-18,79	-2,89
Растворение CO_2 в жидкой фазе		3,35	3,35		3,10	3,10
Растворение O_2 в жидкой фазе	-0,50	0,59	0,09	-0,38	0,42	0,04
Компримирование жидкой фазы бомбы	-0,21	0,33	0,12	-0,21	0,33	0,12
Компримирование бензойной кислоты	-0,33		-0,33	-0,33	-	-0,33
			29,18			27,23

Одна часть табл. 9 рассчитана по методу работы [2], вторая с учетом изменений, предложенных в настоящей работе. Поправки рассчитаны для 1,00000 г бензойной кислоты в джоулях.

Из табл. 9 видно, что при расчете указанными методами существенно различаются изменение энергии при компримировании газовой фазы в бомбе и поправка на окисление азота.

Изменение первого члена обусловлено использованием новых уравнений состояния для кислорода и для смеси $\text{O}_2 - \text{CO}_2$.

Изменение поправки на окисление азота вызвано изменением

ее структуры. Расчет поправок Уошберна по схеме [2] и с учетом введенных нами изменений для стандартных условий горения бензойной кислоты в бомбе дает 20,54 и 19,66 *дж/г* соответственно. Из этих значений исключена поправка на окисление азота. Их разность в основном обусловлена использованием различных уравнений состояния для O_2 и для смеси O_2-CO_2 .

Расхождение теплоты сгорания, приведенной к стандартным термодинамическим условиям по общепринятой и по нашей методике, может превысить погрешность, с которой она определяется в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Washburn E. W. Standard States for Bomb Calorimetry J. Res. Nat. Bur. Standards 10, 525 (1933).
2. Hubbard W. N., Scott D. W., Waddington G. Reduction to Standard States (at 25°) of Bomb Calorimetric Data for Compounds of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur. J. Phys. Chem. 58, 152 (1954).
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2. Под ред. Глушко В. П., изд. АН СССР, 1962.
4. 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.
5. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Коэффициенты активности для расчетов растворимости природных нефтяных газов в воде. Труды Всесоюзного нефте-газового научно-исследовательского института, вып. 15, Гостоптехиздат, 1958.
6. Намиот А. Ю., Бондарева М. Н. Растворимость газов в воде под давлением. Гостоптехиздат, 1963.
7. Randall M. and Falley C. F. The Activity Coefficient of Gases in Aqueous Salt Solution, Chem. Rev. 4, 271 (1927).
8. Houghton G., McLean A. M. and Ritchie P. D. Compressibility, Fugacity and Water—Solubility of Carbon Dioxide in the Region 0—36 atm. and 0—100° C. Chem. Eng. Sci. 6, 132 (1957).
9. Good W. D., Scott D. W. and Waddington G. Combustion Calorimetry of Organic Fluorine Compounds by a Rotating—Bomb Method. J. Phys. Chem. 60, 1080 (1956).
10. Kloits C. E. and Benson B. B. Thermodynamic Properties of the Atmospheric Gases in Aqueous Solutions J. Phys. Chem. 67, 933 (1963).
11. Rossini F. D. and Frandsen M. The Calorimetric Determination of the Intrinsic Energy of Gases as a Function of the Pressure, Data on Oxygen and Its Mixtures with Carbon Dioxide to 40 Atmospheres at 28° C. J. Res. Bur. Stand., 9, 733 (1932).
12. Beattie I. A. and Bridgeman O. C. A new Equation of State for Fluids. Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 63, 229 (1928).
13. Pray H. A., Schweickert C. E. and Minnich B. H. Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen and Helium in Water. Ind. Eng. Chem., 44, 1146 (1952).
14. Cottrell T. L., Hamilton R. A. and Toubinger R. P. The Second Virial Coefficients of Gases and Mixtures Trans. Faraday Soc., 52, part. 10, 1310 (1956).
15. Кричевский И. Р., Казарновский Я. С. Уравнение состояния для газовых смесей. «Журнал физической химии», № 13, 1939.
16. Taylor H. S. and Glasstone S. States of water, N. Y., 1951.
17. Edwards A. E. and Reseveare W. E. The Second Virial Coefficient of Gaseous Mixtures. J. Am. Chem. Soc. 64, 2816 (1942).
18. Gorski R. A. and Miller J. G. The Interaction Coefficients of Gas Mixtures. J. Am. Chem. Soc., 75, 550 (1953).
19. Термические константы веществ, Под ред. Глушко В. П. вып. 3, изд. АН СССР, 1968.

20. Справочник химика. Под ред. Никольского Б. П. т. 1, Гос. научно-техническое изд. хим. литературы, 1962.
21. Selected Values *cir.* 500, Nat. Bur. Stand, 1952.
22. Washburn E. W. and Strocham E. K. The Laws of Concentrated Solutions. v. Part. I: the Equilibrium between Arsenious Acid and Iodine in Aqueous Solutions; Part II: a General Law for Chemical Equilibrium in Solutions Containing Ions; Part III: the Energetics of the Reaction between Arsenious Acid and Iodine. *J. Am. Chem. Soc.*, 35, 681 (1913).
23. Pierotti R. A. Aqueous Solutions of nonpolar Gases. *J. Phys. Chem.* 69, 281 (1965).
24. Himmelblau D. M. The Thermodynamic Functions of Gases in Water. *J. Phys. Chem.* 63, 1803 (1959).
25. Frank H. S. and Evans H. W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems. III. Entropy of Binary Liquid Mixtures; Partial Molar Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics. *J. Chem. Phys.*, 13, 1945.
26. Glew D. N. and Moelwyn-Hughes E. A. Chemical Statics of the Methyl Halides in Water. *Disc. Faraday Soc.* N 15, 150 (1953).
27. Morrison T. I. and Johnstone N. B. Solubilities of the inert Gases in Water. *J. Chem. Soc.*, 3441 (1954).
28. Roughton F. J. W. The kinetics and Rapid Thermochemistry of Carbonic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2930 (1941).
29. Щеникова М. К., Девятых Г. Г., Коршунов И. А. Определение растворимости двуокси углерода в водных растворах серной кислоты методом изотопного разведения. «Журнал прикладной химии», 1957, № 30.
30. Vilcu R., Gainar I. Löslichkeit der Gase unter Druck in flüssigkeiten. I. Das System kohlendioxid wasser. *Rev. Roumaine Chim.* 12, 181 (1967).
31. Butler, *Trans Faraday Soc.* 33, 235 (1937).
32. Карапетьянц М. X. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
33. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В. П., вып. 1, изд. АН СССР, 1965.

Поступила в редакцию
20.XII.1970 г.

ТЕПЛООБМЕН В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ЧЕРЕЗ НЕОГРАНИЧЕННУЮ СТЕНКУ

В калориметрической системе, состоящей из совокупности тел с различными тепловыми свойствами, измерение количества теплоты с высокой точностью представляет сложную задачу. В практике часто возникает необходимость вводить поправку на теплообмен в связи с тем, что температура измеряется в одной из частей калориметра, а теплообмен учитывается для другой. Так, в калориметрах с изотермической оболочкой температура измеряется в жидкости калориметрического стакана, а поправка на теплообмен должна быть вычислена для поверхности стакана, обращенной к стенке изотермической оболочки. Таким образом, чтобы точно определить поверхностную температуру, необходимо знать перепад температуры по стенке калориметрического стакана.

В самых точных измерениях, выполняемых на высоком метрологическом уровне, неравномерность температурного поля калориметрической системы учитывается экспериментально, а затем вводится поправка на теплообмен [1, 2, 3].

Рассмотрим вопрос о введении такой поправки в зависимости от конкретных тепловых свойств отдельных тел, входящих в калориметрическую систему, и условий теплообмена.

Если считать, что закон изменения температуры в калориметре известен, то поверхностную температуру можно вычислить, рассматривая процесс теплопередачи через неограниченную пластину, моделирующую стенку калориметрического стакана, или слой металла в массивном калориметре между измерителем температуры и поверхностью ядра калориметра.

Температурное поле пластины зависит от условий ее теплообмена со средой. Практический интерес представляют следующие граничные условия теплообмена: на одной из поверхностей стенки температура изменяется по известному закону (она может быть постоянной, изменяться по линейному закону или по экспоненте), а на второй — происходит теплообмен по закону Ньютона, причем температура среды либо постоянна, либо изменяется по линейному закону; теплообмен с двух сторон происходит по закону Ньютона, но с различными критериями Био.

Постановка задачи. Дана неограниченная пластина, толщина которой равна L . Начальное распределение температуры не за-

висит от координат и равно t_0 , температура поверхности пластины $x = 0$ изменяется по заданному закону $u(0, \tau) = \theta(\tau)$, причем $u(0, 0) = t_0$. На поверхности $x = L$ происходит теплообмен с окружающей средой по закону Ньютона. Температура среды является функцией времени $t_i = t_i(\tau)$. Требуется найти температурное поле пластины.

Уравнение теплопроводности и краевые условия имеют вид

$$\frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 u(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (\tau > 0, 0 < x < L); \quad (1)$$

$$u(0, \tau) = \theta(\tau); \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial u(L, \tau)}{\partial x} + \alpha [t_i(\tau) - u(L, \tau)] = 0; \quad (3)$$

$$u(x, 0) = t_0, \quad (4)$$

где a , λ и α — температуропроводность, теплопроводность и коэффициент теплообмена соответственно.

Начало координат выберем на левой поверхности пластины $x = 0$.

Запишем уравнения (1)–(4) в критериальной форме

$$\frac{\partial u(\rho, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 u(\rho, Fo)}{\partial \rho^2}, \quad (Fo > 0, 0 < \rho < 1); \quad (5)$$

$$u(0, Fo) = \theta(Fo); \quad (6)$$

$$-\frac{\partial u(1, Fo)}{\partial \rho} + Bi [T_i(Fo) - u(1, Fo)] = 0; \quad (7)$$

$$u(\rho, 0) = 1, \quad (8)$$

где $\rho = x/L$ — относительная координата; $Fo = at/L^2$ — критерий Фурье; $u(\rho, Fo) = u(\rho, Fo)/t_0$ — относительная температура поверхности с координатой ρ ; $\theta(Fo) = \theta(Fo)/t_0$ — относительная температура поверхности с координатой $\rho = 0$; $T_i(Fo) = t_i(Fo)/t_0$ — относительная температура среды; $Bi = \alpha L/\lambda$ — критерий Био.

Решим задачу методом интегрального преобразования Лапласа [4].

Уравнения (5)–(7) для изображений примут вид

$$su(\rho, s) - 1 = \frac{d^2 u(\rho, s)}{d\rho^2}; \quad (9)$$

$$u(0, s) = \theta(s); \quad (10)$$

$$-\frac{du(1, s)}{d\rho} + Bi [T_i(s) - u(1, s)] = 0, \quad (11)$$

где $u(\rho, s)$, $T_i(s)$ и $\theta(s)$ — изображения соответствующих температур $u(\rho, Fo)$, $T_i(Fo)$ и $\theta(Fo)$.

Решение уравнения (9) запишем

$$u(\rho, s) - \frac{1}{s} = A \operatorname{ch} \rho \sqrt{s} + B \operatorname{sh} \rho \sqrt{s}, \quad (12)$$

где A и B — функции от s , определяемые из краевых условий задачи.

Подставив величину $u(\rho, s)$ из (12) в (10) и (11), найдем коэффициенты A и B

$$A = \theta(s) - \frac{1}{s}; \quad (13)$$

$$B = \frac{\operatorname{Bi} [sT_l(s) - 1] - [s\theta(s) - 1] (\sqrt{s} \operatorname{sh} \sqrt{s} - \operatorname{Bi} \operatorname{ch} \sqrt{s})}{s \sqrt{s} (\operatorname{ch} \sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh} \sqrt{s} / \sqrt{s})}. \quad (14)$$

Используя выражения (13) и (14), представим уравнение (12) в виде

$$u(\rho, s) - \frac{1}{s} = \theta(s) F_0(\rho, s) + T_l(s) F_l(\rho, s) + \frac{1}{s} F_0(\rho, s), \quad (15)$$

где

$$F_0(\rho, s) = \frac{\operatorname{ch}(1-\rho)\sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh}(1-\rho)\sqrt{s}/\sqrt{s}}{\operatorname{ch} \sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh} \sqrt{s}/\sqrt{s}} = \frac{f_1(s)}{\varphi(s)}; \quad (16)$$

$$F_l(\rho, s) = \frac{\operatorname{Bi} \operatorname{sh} \rho \sqrt{s}/\sqrt{s}}{\operatorname{ch} \sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh} \sqrt{s}/\sqrt{s}} = \frac{f_2(s)}{\varphi(s)}; \quad (17)$$

$$-F_0(\rho, s) = F_0(\rho, s) + F_l(\rho, s). \quad (18)$$

В соответствии с понятием передаточной функции для температуры тела по отношению к внешнему тепловому воздействию полученные выражения (15)—(18) имеют следующий смысл [5]. Входными функциями (возмущающими, энергетическими) являются преобразованная температура на одной грани пластины $\theta(s)$ (граничное условие I рода), преобразованная температура среды на второй грани пластины $T_l(s)$ (граничное условие III рода) и преобразованная начальная температура тела $1/s$ (равномерная относительная температура, не зависящая от координат, отвечающая начальному условию для реальной температуры $u(\rho, 0) = t_0 = \text{const}$). Выходной функцией является преобразованная температура пластины $u(\rho, s)$. Функции, определяемые выражениями (16), (17) и (18), являются передаточными, не зависящими от входных функций $\theta(s)$, $T_l(s)$ и $1/s$; они зависят от формы и размеров тела, его теплофизических свойств и условий теплообмена с окружающей средой. Из (18) следует, что передаточная функция $F_0(\rho, s)$ в случае равномерной начальной температуры тела равна сумме передаточных функций внешних тепловых воздействий, взятых с обратным знаком.

Таким образом, реакция тела на внешнее тепловое возмущение и начальное тепловое состояние равна совокупности локальных воздействий, определяемых для выходной функции преобра-

зованной температуры тела как сумма произведений входных функций локальных тепловых воздействий на соответствующий масштабный нелинейный фактор—передаточную функцию, не зависящую от вида входной функции.

Решим уравнение (15) для следующих условий теплообмена:

$$\theta(s) = \frac{1}{s} T_{\infty}; \quad T_i(s) = \frac{1}{s} T_i, \quad (19)$$

где $T_{\infty} = t_{\infty}/t_0$ и $T_i = t_i/t_0$ — постоянные относительные температуры поверхности $\rho = 0$ и среды соответственно.

Уравнение (15) представим в виде

$$\begin{aligned} u(\rho, s) - \frac{1}{s} &= T_{\infty} F_0(\rho, s)/s + T_i F_i(\rho, s)/s + F_0(\rho, s)/s = \\ &= \frac{(T_{\infty} - 1) f_1(s) + (T_i - 1) f_2(s)}{sq(s)} = \frac{\Phi(s)}{\Psi(s)}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\Phi(s)$ и $\Psi(s)$ — обобщенные полиномы относительно s

$$\begin{aligned} &[1 + (1 - \rho) Bi] (T_{\infty} - 1) + Bi (T_i - 1) + \\ \frac{\Phi(s)}{\Psi(s)} &= \frac{\left\{ \frac{1}{2} (1 - \rho)^2 \left[1 + \frac{1}{3} (1 - \rho) Bi \right] (T_{\infty} - 1) + \frac{1}{6} Bi (T_i - 1) \right\} s + \dots}{s \left[1 + Bi + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{3} Bi \right) s + \dots \right]} \end{aligned}$$

Таким образом, решение (20) удовлетворяет требованию теоремы разложения, так как не содержит в многочлене $\Psi(s)$ постоянного члена. Согласно теореме, оригинал функции можно записать

$$u(\rho, Fo) - 1 = L^{-1} \left[\frac{\Phi(s)}{\Psi(s)} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi(s_n)}{\Psi'(s_n)} \exp(s_n Fo). \quad (21)$$

Выражения для $\Phi(s)$ и $\Psi(s)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi(s) &= (T_{\infty} - 1) [\operatorname{ch}(1 - \rho) \sqrt{s} + Bi \operatorname{sh}(1 - \rho) \sqrt{s}/\sqrt{s}] + \\ &+ (T_i - 1) Bi \operatorname{sh} \rho \sqrt{s}/\sqrt{s}; \quad (22) \\ \Psi(s) &= s (\operatorname{ch} \sqrt{s} + Bi \operatorname{sh} \sqrt{s}/\sqrt{s}). \end{aligned}$$

Найдем производную функцию

$$\Psi'(s) = \frac{1}{2} [(2 + Bi) \operatorname{ch} \sqrt{s} + Bi \operatorname{sh} \sqrt{s}/\sqrt{s} + \sqrt{s} \operatorname{sh} \sqrt{s}]. \quad (23)$$

Уравнение $\Psi(s) = 0$ имеет один корень $s = 0$ и бесконечное число корней s_n , которые находим из выражения

$$\operatorname{ch} \sqrt{s} + Bi \operatorname{sh} \sqrt{s}/\sqrt{s} = 0,$$

откуда, приняв $s = -v^2$, получим

$$Bi = -v \operatorname{ctg} v. \quad (24)$$

Для корня $s = 0$ имеем

$$\frac{\Phi(0)}{\Psi'(0)} = T_\infty - 1 + \frac{\text{Bi}(T_l - T_\infty)}{1 + \text{Bi}} \rho. \quad (25)$$

Тогда, принимая во внимание выражения (21)–(25), решение задачи (20) получим в виде

$$u(\rho, \text{Fo}) = T_\infty + \frac{\text{Bi}(T_l - T_\infty)}{1 + \text{Bi}} \rho - \sum_{k=1}^{\infty} D_k \exp(-v_k^2 \text{Fo}), \quad (26)$$

где

$$D_k = \frac{2 [T_\infty - 1 - (T_l - 1) \cos v_k] \sin \rho v_k}{v_k - \sin v_k \cos v_k}.$$

Теперь решим уравнение (15) для следующих условий теплообмена:

$$\theta(f) = \frac{1}{s} T_\infty + \frac{1}{s^2} \eta; \quad T_l(s) = \frac{1}{s} T_l + \frac{1}{s^2} \beta, \quad (27)$$

т. е. для температуры на грани $x = 0$ и для температуры среды, изменяющихся по линейному закону

$$\theta(\text{Fo}) = T_\infty + \eta \text{Fo}; \quad T_l(\text{Fo}) = T_l + \beta \text{Fo}. \quad (28)$$

Решение будем искать в виде

$$u(\rho, s) = u(\rho, s) \Big|_{\substack{\eta=0 \\ \beta=0}} + R(s), \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} R(s) &= \eta F_0(\rho, s)/s^2 + \beta F_l(\rho, s)/s^2 = \\ &= \frac{n [\text{ch}(1-\rho) \sqrt{s} + \text{Bi ch}(1-\rho) \sqrt{s}/\sqrt{s}] + \beta \text{Bi sh } \rho \sqrt{s}/\sqrt{s}}{s^2 (\text{ch } \sqrt{s} + \text{Bi sh } \sqrt{s}/\sqrt{s})} = \frac{\Phi(s)}{s^2 \Psi(s)}. \end{aligned} \quad (30)$$

$u(\rho, \text{Fo}) \Big|_{\substack{\eta=0 \\ \beta=0}}$ — представлено уравнением (26).

Функции $\Phi(s)$ и $s^2 \Psi(s)$ являются обобщенными полиномами относительно s , и общее решение для (30) получим в соответствии с теоремой разложения (21).

Решение, соответствующее двукратному корню $s = 0$, запишем следующим образом [4]:

$$R(\text{Fo}) \Big|_{s^2=0} = \lim_{s \rightarrow 0} \left[\frac{\text{Fo } \Phi(s)}{\Psi(s)} + \frac{\Phi'(s) \Psi(s) - \Phi(s) \Psi'(s)}{\Psi(s)^2} \right]. \quad (31)$$

Функции $\Phi(s)$, $\Phi'(s)$, $\varphi(s)$ и $\varphi'(s)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi(s) &= \eta [\operatorname{ch}(1-\rho)\sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh}(1-\rho)\sqrt{s}/\sqrt{s}] + \\ &+ \beta \operatorname{Bi} \operatorname{sh} \rho \sqrt{s}/\sqrt{s} = \eta \left\{ 1 + (1-\rho)\operatorname{Bi} + \frac{1}{6}(1-\rho)^2 [3 + \right. \\ &\quad \left. + (1-\rho)\operatorname{Bi}]s + as^2 + bs^3 + \dots \right\} + \\ &+ \beta \rho \operatorname{Bi} \left(1 + \frac{1}{6}\rho^2 s + cs^2 + ds^3 + \dots \right), \end{aligned} \quad (32)$$

где a , b , c и d не зависят от s .

$$\begin{aligned} \Phi'(s) &= \eta \left\{ \frac{1}{6}(1-\rho)^2 [3 + (1-\rho)\operatorname{Bi}] + 2as + 3bs^2 + \dots \right\} + \\ &+ \beta \rho \operatorname{Bi} \left(\frac{1}{6}\rho^2 + 2cs + 3ds^2 + \dots \right); \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \varphi(s) &= \operatorname{ch}\sqrt{s} + \operatorname{Bi} \operatorname{sh}\sqrt{s}/\sqrt{s} = 1 + \operatorname{Bi} + \\ &+ \frac{1}{6}(3 + \operatorname{Bi})s + es^2 + fs^3 + \dots; \end{aligned} \quad (34)$$

$$\varphi'(s) = \frac{1}{6}(3 + \operatorname{Bi}) + 2es + 3fs^2 + \dots, \quad (35)$$

где e и f не зависят от s .

Из решений (32)–(35) следует, что для $s \rightarrow 0$

$$\left. \begin{aligned} \Phi(0) &= \eta [1 + (1-\rho)\operatorname{Bi}] + \beta \rho \operatorname{Bi} \\ \Phi'(0) &= \frac{1}{6}\eta(1-\rho)^2 [3 + (1-\rho)\operatorname{Bi}] + \frac{1}{6}\beta \rho^3 \operatorname{Bi} \\ \varphi(0) &= 1 + \operatorname{Bi} \\ \varphi'(0) &= \frac{1}{6}(3 + \operatorname{Bi}). \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Тогда, учитывая выражения (32)–(36), уравнение (31) запишем

$$R(\operatorname{Fo})|_{s^2=0} = R_1(\rho, \operatorname{Bi}) + R_2(\rho, \operatorname{Bi}) \operatorname{Fo}, \quad (37)$$

где

$$\begin{aligned} R_1(\rho, \operatorname{Bi}) &= \frac{1}{6(1+\operatorname{Bi})^2} \left\{ \eta [(1-\rho)^2(1+\operatorname{Bi}) [3 + (1-\rho)\operatorname{Bi}] - \right. \\ &\quad \left. - (3 + \operatorname{Bi}) [1 + (1-\rho)\operatorname{Bi}]] + \beta \rho \operatorname{Bi} [\rho^2(1+\operatorname{Bi}) - \operatorname{Bi} - 3] \right\}; \\ R_2(\rho, \operatorname{Bi}) &= \frac{\eta [1 + (1-\rho)\operatorname{Bi}] + \beta \rho \operatorname{Bi}}{1 + \operatorname{Bi}}. \end{aligned}$$

Бесконечное число корней функции $\varphi(s)$ можно найти из уравнения (24). Тогда общее решение с учетом (37) для $R(\operatorname{Fo})$ можно записать

$$R(\operatorname{Fo}) = R_1(\rho, \operatorname{Bi}) + R_2(\rho, \operatorname{Bi}) \operatorname{Fo} - \sum_{k=1}^{\infty} M_k \exp(-v_k^2 \operatorname{Fo}), \quad (38)$$

где

$$M_k = \frac{2(-\eta + \beta \cos v_k)}{v_k^2 (v_k - \sin v_k \cos v_k)}.$$

Таким образом, общее решение (29) для случая, описанного уравнениями (27) и (28), имеет вид

$$u(\rho, Fo) = T_\infty + \frac{Bi(T_i - T_\infty)}{1 + Bi} \rho + R_1(\rho, Bi) + \\ + R_2(\rho, Bi) Fo - \sum_{k=1}^{\infty} N_k \exp(-v_k^2 Fo), \quad (39)$$

где

$$N_k = \frac{2[(T_\infty - 1)v_k^2 - \eta + [\beta - (T_i - 1)v_k^2] \cos v_k] \sin \rho v_k}{v_k^2 (v_k - \sin v_k \cos v_k)};$$

$R_1(\rho, Bi)$ и $R_2(\rho, Bi)$ — определяются из выражений (37).

Решая (26) и (39), можно найти уравнения температурного поля для граничных условий I рода на границе пластины $\rho = 1$, причем следует принять $Bi = \infty$.

Уравнение (26) примет вид

$$u(\rho, Fo) = T_\infty + (T_i - T_\infty) \rho - \sum_{k=0}^{\infty} D_k \exp[-(2k+1)^2 \pi^2 Fo],$$

где

$$D_k = \frac{2(T_\infty + T_i - 2) \sin \rho (2k+1) \pi}{(2k+1) \pi}.$$

Уравнение (39) запишем в виде

$$u(\rho, Fo) = T_\infty + (T_i - T_\infty) \rho - \frac{1}{6} (1 - \rho) [\eta \rho (2 - \rho) + \\ + \beta \rho (1 + \rho)] + [\eta (1 - \rho) + \beta \rho] Fo - \sum_{k=0}^{\infty} N_k \exp[-(2k+1)^2 \pi^2 Fo], \quad (40)$$

где

$$N_k = \frac{2 \sin \rho (2k+1) \pi}{(2k+1)^3 \pi^3} [(T_\infty + T_i - 2) (2k+1)^2 \pi^2 - \eta - \beta].$$

Несимметричный нагрев пластины в условиях различной теплоотдачи на гранях рассмотрен А. В. Лыковым [4]

$$\frac{\partial u(0, Fo)}{\partial \rho} + Bi_1 [T_i - u(0, Fo)] = 0; \\ - \frac{\partial u(1, Fo)}{\partial \rho} + Bi_2 [T_i - u(1, Fo)] = 0; \\ u(\rho, 0) = 1.$$

Применяя метод Лапласа, можно получить выражение для температурного поля пластины

$$u(\rho, Fo) = 1 + \frac{(T_l - 1)(1 + \rho Bi_1)}{1 + Bi_1 - Bi_1/Bi_2} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n (T_l - 1) (\cos \rho \mu_n + Bi_1 \sin \rho \mu_n / \mu_n) \exp(-\mu_n^2 Fo),$$

где μ_n — корни характеристического уравнения

$$\mu_n \operatorname{tg} \mu_n = (Bi_1 + Bi_2) (\mu_n^2 - Bi_1 Bi_2 / Bi_2^2);$$

$$A_n = 2Bi_2 \mu_n \sin \mu_n [(Bi_1 + Bi_2) (\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n) \times \times \mu_n + 2Bi_1 Bi_2 \sin^2 \mu_n]^{-1}.$$

В работе [4] приведены также решения задач для нагревания пластины с симметричной теплоотдачей при конечных условиях критерия Био и для граничных условий I рода.

Рассмотрим задачу с нагреванием пластины на грани $\rho = 0$, происходящим по закону

$$\theta(Fo) = T_{\infty} - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp[-(\mu_n^0)^2 Fo], \quad (41)$$

где B_n и μ_n^0 — заданные функции условий теплообмена.

В изображениях уравнение (41) имеет вид

$$\theta(s) = \frac{1}{s} T_{\infty} - \sum_{n=1}^{\infty} B_n / [s + (\mu_n^0)^2]. \quad (42)$$

На грани $\rho = 1$ происходит теплообмен по закону Ньютона. В соответствии с уравнением (15) решение задачи можно сформулировать так:

$$u(\rho, s) = u(\rho, s)|_{\text{гр. (26)}} + P(\rho, s), \quad (43)$$

где

$$P(\rho, s) = -F_{\theta}(\rho, s) \sum_{n=1}^{\infty} B_n / [s + (\mu_n^0)^2].$$

Подставим выражения для $F_{\theta}(\rho, s)$ из (16) в уравнение (43) и проведя необходимые преобразования, получим

$$P(\rho, Fo) = - \sum_{n=1}^{\infty} Z_n \exp[-(\mu_n^0)^2 Fo] - \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} Z_{nk} \right\} \exp(-v_k^2 Fo), \quad (44)$$

где

$$Z_n = B_n \frac{\mu_n^0 \cos(1-\rho)\mu_n^0 + Bi \sin(1-\rho)\mu_n^0}{\mu_n^0 \cos \mu_n^0 + Bi \sin \mu_n^0}, \quad (45)$$

$$Z_{nk} = \frac{2B_n v_k^2 \sin \rho v_k}{[(\mu_n^0)^2 - v_k^2] (v_k - \sin v_k \cos v_k)}. \quad (46)$$

Учитывая уравнения (44)—(46), получим общее решение задачи (43)

$$u(\rho, Fo) = T_{\infty} + \frac{Bi(T_i - T_{\infty})}{1 + Bi} \rho - \sum_{n=1}^{\infty} Z_n \exp[-(\mu_n^0)^2 Fo] - \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ D_k + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{nk} \right\} \exp[-v_k^2 Fo], \quad (47)$$

где Z_n , D_k , Z_{nk} , μ_n^0 и v_k — определяются соответствующими выражениями (24), (26), (41), (45) и (46).

Из выражения (47) следует, что разность температур по толщине пластины $\Delta u = u(1, Fo) - u(0, Fo)$ зависит от вида температурной кривой $\theta(Fo)$. Следовательно, при точных calorиметрических измерениях следует оценить возможную поправку на этот эффект. Выражение (41), определяющее характер изменения температуры в calorиметре, получено в работе [6]. Оно учитывает реальные тепловые свойства системы и может быть положено в основу расчета при прецизионных определениях теплоты сгорания органических веществ в бомбовых calorиметрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coops I., Adrianse N., van Nes K. The absolute heat of combustion of benzoic acid. *Rec. Trav. Chim.*, 1956, 75, 237.
2. Churney K. L., Armstrong G. T. Studies in bomb calorimetry. A new determination of the energy of combustion of benzoic acid in terms of electrical mts. I. *Res. NBS*, 1968, 72A, N 5, 453.
3. Gundry H. A., Harrop D., Head A. T., Lewis G. B. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds S. 21. Enthalpies of combustion of Benzoic acid, pentan-1, octan-1, and hexadecan-1. *The Chem. Thermodynamic*, 1969, 1, 321—332.
4. Лыков А. В. Теория теплопроводности. «Высшая школа», 1967.
5. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур. «Энергия», 1967.
6. Олейник В. Н. Точная calorиметрия. Изд-во стандартов, 1964.

Поступила в редакцию
6.11.1969 г.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕРЬ ТЕПЛА ПО ТЕРМОПАРЕ НА ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Рассмотрим погрешности измерения температуры внутри твердого образца, вызванные утечками теплового потока по термопарным проводам. По сравнению с материалом термопары среда, в которой определяется температурное поле, обладает малой теплопроводностью.

Аналитические и численные методы решения подобных задач, описанные в литературе, относятся к другому случаю, когда теплопроводность образца значительно больше, чем у теплового приемника. В работе [1] для определения возмущений температурного поля вблизи поверхности, нагреваемой внешним тепловым потоком, используется принцип суперпозиции. Полость, занятая измерителем температуры, считается адиабатически изолированным включением. Возмущающее действие последнего приравнивается действию воображаемого внутреннего источника тепла. Для определения мощности этого источника предлагается использовать известные решения задач теории теплопроводности. Однако аналитические выражения, полученные в работе [1], позволяют оценить лишь верхнюю и нижнюю границы искомой погрешности. Ее точная величина получена с помощью ЭВМ в работе [2] для ряда конкретных значений. К сожалению, в этой работе отсутствует подробное описание метода решения. Кроме того, приведено аналитическое исследование упрощенной задачи, когда чувствительный элемент термоприемника рассматривается как точечный источник тепла. Для решения уравнения используется приведенная в работе [3] функция Грина, а мощность источника находится способом, предложенным в работе [1].

Случай, когда термопара считается отрицательным источником (стоком) тепла, анализируется в монографии Н. А. Ярышева [4]. Решая задачу приближенно, автор задается температурным распределением вдоль погруженной в образец части термоприемника таким образом, чтобы выполнялись граничные условия. Оценка погрешности измерения температуры, полученная в [4], имеет простой вид, однако степень предложенного автором приближения оценить трудно.

В работе [5] утечки тепла по термопарным проводам не рассматриваются; определяется возмущение температурного поля, вызванное включением (термоприемником) другой теплопроводности.

Решение дается для полубесконечного тела методом конформных отображений.

В работах [6, 7], напротив, доминирующая роль отводится утечкам тепла по термопаре, а возмущение температурного поля в среде игнорируется. Как показывает подробный анализ работы [6], именно это предположение позволило автору постулировать отсутствие градиента температур на чувствительном конце термоприемника и привело к простым расчетным зависимостям. Указанное предположение выполняется в конкретных системах, однако его допустимость в общем случае не может быть принята.

В настоящей работе термопара рассматривается как отрицательный источник (сток) тепла конечных размеров. Задача решается методом функций Грина.

Рассмотрим температурное поле внутри цилиндра, нагреваемого центральным нагревателем. Температура его наружной поверхности $r = a$ поддерживается постоянной. На расстоянии r_0 от оси цилиндра вмонтирован измеритель температуры диаметром d .

Уравнение теплопроводности при наличии двух источников тепла мощностью $f_1(\vec{r})$ и $f_2(\vec{r})$, одним из которых является термопара (отрицательный источник), а другим — центральный нагреватель, выглядит так:

$$\Delta(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = f_1(\vec{r}) + f_2(\vec{r}), \quad (1)$$

где $\Delta(\vec{r})$ — оператор Лапласа; $\varphi(\vec{r})$ — функция, описывающая температурное поле; \vec{r} — радиус-вектор, отсчитываемый от геометрического центра образца.

В силу линейности уравнения (1) представим решение в следующем виде:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}) + \varphi_2(\vec{r}), \quad (2)$$

где функции φ_1 и φ_2 являются решениями уравнений

$$\Delta(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) = f_1(\vec{r}) \quad (3)$$

и

$$\Delta(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) = f_2(\vec{r}). \quad (4)$$

Решение уравнения (3) позволяет определить искажение температурного поля термопарой.

Для удобства представим термопару в виде цилиндрического элемента объема конечных размеров. Тогда для величины $f_1(\vec{r})$ получим

$$f_1(\vec{r}) = \theta(r - r_0) \theta(r_0 + \delta - r) \theta(\vartheta - \vartheta_0) \times \\ \times \theta(\vartheta_0 + b - \vartheta) \theta(z - z_0) \theta(z_0 + l - z) Q, \quad (5)$$

где $\theta(x)$ — функция Хэвисайда.

Решение уравнения (3) можно записать

$$\varphi_1(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}') f_1(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (5')$$

где $G(\vec{r}, \vec{r}')$ — функция Грина для оператора Лапласа, удовлетворяющая граничным условиям задачи, интеграл берется по всему объему образца. Такая функция Грина приведена в монографии [3] и имеет вид:

$$\frac{Q}{2\pi a^2 \kappa} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos(\theta - \theta') \sum_{\alpha} \frac{e^{-\alpha |z|} I_n(\alpha r') \cdot I_n(\alpha r)}{\alpha [I_n'(aa)]^2}, \quad (6)$$

где I_n — функции Бесселя n -го порядка I рода; α — положительные корни уравнения $I_n(aa) = 0$; a — радиус цилиндра; κ — коэффициент теплопроводности образца; Q — мощность источника.

Выполнив интегрирование в формуле (5) и считая размеры термпары по θ и z малыми, получим выражение для температурного поля

$$\frac{Q \cdot l \cdot b}{2\pi a^2 \kappa} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{I_n(\alpha r')}{\alpha [I_n'(aa)]^2} \int_{r_0}^{r_0+\delta} I_n(\alpha r') dr'. \quad (7)$$

Рассмотрим интеграл по r' после замены переменной $\alpha r' = r''$:

$$\int_{r_0}^{r_0+\delta} I_n(\alpha r') dr' = \frac{1}{\alpha} \int_{\alpha r_0}^{\alpha(r_0+\delta)} I_n(r'') dr'' =$$

$$= \begin{cases} \frac{2}{\alpha} \sum_{k=0}^{\infty} \{I_{n+2k+1}[\alpha(r_0+\delta)] - I_{n+2k+1}(\alpha r_0)\} & \text{для } n \geq 0 \\ \frac{2}{\alpha} (-1)^n \sum_{k=0}^{\infty} \{I_{n+2k+1}[\alpha(r_0+\delta)] - I_{n+2k+1}(\alpha r_0)\} & \text{для } n < 0 \end{cases} \quad (8)$$

Используя известные соотношения, найдем для $n = 0$

$$\alpha \int_{\alpha r_0}^{\alpha(r_0+\delta)} I_0(r'') dr'' = \int_0^{\alpha(r_0+\delta)} I_0(r'') dr'' - \int_0^{\alpha r_0} I_0(r'') dr'' = \alpha(r_0+\delta) \times$$

$$\times I_0 \left[\alpha(r_0+\delta) + \frac{\pi \alpha(r_0+\delta)}{2} \{I_1[\alpha(r_0+\delta)] H_0[\alpha(r_0+\delta)] - \right.$$

$$\left. - I_0[\alpha(r_0+\delta)] H_1[\alpha(r_0+\delta)] - \alpha I_0(\alpha r_0) - \right.$$

$$\left. - \frac{\pi \alpha r_0}{2} \{I_1(\alpha r_0) H_0(\alpha r_0) - I_0(\alpha r_0) H_1(\alpha r_0)\}, \quad (9)$$

где H_ν — функция Струве ν -го порядка.

Для $n > 0$ и $n < 0$ преобразуем суммы по k , учитывая, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} I_{n+2k+1}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} I_m(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{\infty} I_m(x) - \sum_{m=0}^{n-1} I_m(x) \right],$$

$$n + 2k + 1 = m \quad (10)$$

и

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} I_m(x) &= \sum_{l=0}^{\infty} I_{2l}(x) + \sum_{l=0}^{\infty} I_{2l+1}(x) = \\ &= \frac{1}{2} [1 - I_0(x)] + \frac{1}{2} \int_0^x I_0(t) dt. \end{aligned} \quad (10')$$

После всех преобразований получим выражение для температурного поля цилиндра со стоком

$$\Delta t = \frac{Qlb}{2\pi a^2 x} \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{I_n(\alpha r')}{\alpha^2 [I_n'(\alpha a)]^2} \times \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} n > 0 \\ 2 \left\{ \frac{1}{2} \left[1 - I_0[\alpha(r_0 + \delta)] + \frac{1}{2} \int_0^{\alpha(r_0 + \delta)} I_0(t) dt - \sum_{m=0}^n I_m[\alpha(r_0 + \delta)] \right] - \frac{1}{2} [1 - I_0(\alpha r_0)] - \frac{1}{2} \int_0^{\alpha r_0} I_0(t) dt + \sum_{m=0}^n I_m(\alpha r_0) \right\}, \\ n = 0 \\ \alpha(r_0 + \delta) I_0[\alpha(r_0 + \delta)] + \frac{\pi \alpha(r_0 + \delta)}{2} \{ I_1[\alpha(r_0 + \delta)] H_0[\alpha(r_0 + \delta)] - I_0[\alpha(r_0 + \delta)] H_1[\alpha(r_0 + \delta)] - \alpha r_0 I_0(\alpha r_0) - \\ - \frac{\pi \alpha r_0}{2} \{ I_1(\alpha r_0) H_0(\alpha r_0) - I_0(\alpha r_0) H_1(\alpha r_0) \}, \\ n < 0 \\ (-1)^n 2 \left\{ \frac{1}{2} [1 - I_0[\alpha(r_0 + \delta)] + \frac{1}{2} \int_0^{\alpha(r_0 + \delta)} I_0(t) dt - \right. \\ \left. - \sum_{m=0}^n I_m[\alpha(r_0 + \delta)] - \frac{1}{2} [1 - I_0(\alpha r_0)] - \frac{1}{2} \int_0^{\alpha r_0} I_0(t) dt + \right. \\ \left. + \sum_{m=0}^n I_m(\alpha r_0) \right\}. \end{array} \right. \quad (11)$$

С целью упрощения полученного выражения представим источник линейным в виде нити (т. е. зависящим лишь от z). Тогда

нужно интегрировать лишь по одной координате [3], следовательно, искажение температурного поля составит

$$\Delta t = \frac{Qb}{2\pi a^2 x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{[J_n(\alpha r')]^2}{\alpha [J_n'(aa)]^2} \int_0^l e^{-\alpha z'} dz' =$$

$$= \frac{Qb}{2\pi a^2 x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{[J_n(\alpha r')]^2}{\alpha^2 [J_n'(aa)]^2} (1 - e^{-\alpha l}). \quad (12)$$

Найденное решение использовалось для оценки погрешности измерения температуры в образце из полиметилметакрилата при $a=20$ мм, $d=0,5$ мм и $l=0,5$ мм. Мощность источника определялась по формуле

$$Q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta l} S_0, \quad (13)$$

где λ — теплопроводность электрода терморпары; Δl — длина погруженной части терморпары; S_0 — площадь поперечного сечения провода; ΔT — температурный перепад на погруженной части электрода, который определялся экспериментально.

Чтобы найти мощность источника Q по формуле (14), на установке был проведен эксперимент по определению теплопроводности плохих проводников тепла*, в ходе которого были измерены температурные перепады ΔT на погруженной в образец части электрода. На рисунке изображен испытуемый образец радиусом a , в который вмонтированы две терморпары на разном расстоянии от оси. На выходе образца к медным электродам припаивался провод из константана, а к константановым — из меди. Спаян новых, дополнительных терморпар обозначены точками.

Было проведено несколько измерений температурного перепада ΔT вдоль электродов в широком интервале температур — от 96 до 250° К. Результаты измерений приведены в таблице, где T_1 , T_2 — значения температуры в глубине образца, T_3 , T_4 , T_5 , T_6 — значения температуры терморпарных электродов на выходе из образца. Из таблицы видно, что температурный перепад ΔT на

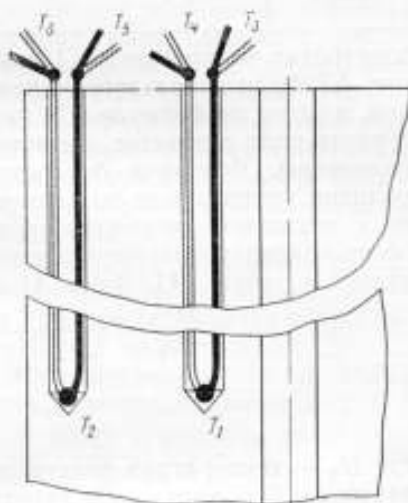


Схема расположения спаев терморпар в цилиндрическом образце.

* См. стр. 104.

Температуры образца, °К		Разность температур (в град) на погруженной части электродов			
T ₁	T ₂	медных		константановых	
		T ₁ -T ₄	T ₂ -T ₄	T ₁ -T ₂	T ₂ -T ₃
96,25	101,91	0,70	0,31	0,93	0,30
124,80	129,78	0,41	0,37	0,68	0,43
144,85	149,22	0,59	0,25	0,85	0,25
168,70	172,90	0,70	0,22	0,95	0,30
185,55	190,00	0,46	0,21	0,71	0,23
200,61	204,94	0,48	0,29	0,70	0,33
226,85	233,13	0,68	0,40	1,06	0,21
248,37	253,76	1,01	0,28	1,07	0,34

электродах не превышает 1 град (для меди). Полученные значения ΔT были использованы при вычислении мощностей источников, а затем по формуле (13) находилось возмущение Δt температурного поля в образце, вызванное утечками тепла по электродам термопары. Величина Δt составила 0,007 град, следовательно, наличие утечек тепла по электродам термопары в данном случае не существенно искажает температурное поле образца. Интересно сравнить полученные результаты с решением аналогичной задачи в работе [4]. Здесь Δt определяется соотношением

$$\frac{\Delta t}{t - U_0} = \frac{1}{\text{ch} \frac{3\Delta l}{\pi d^2 \lambda} \cdot \frac{1}{\ln \frac{d_1}{d_2} + \ln \frac{\Delta L}{d}} + \frac{1}{2\pi \lambda_0 \Delta l}}, \quad (14)$$

где U_0 — температура электродов на выходе из тела; d и d_1 — внутренний и наружный диаметры защитной оболочки соответственно; λ_0 — теплопроводность защитной оболочки; L — длина наружной части термопары.

Погрешность, найденная по формуле (14), дает заниженную величину Δt — порядка 10^{-9} град.

ЛИТЕРАТУРА

1. Masters J. L., Stein S. Effect of an Axial Cavity on the Temperature History of a Surface Heated Slab. Rev. Sci Instrum. 1956, 27, № 12.
2. Beck J. V., Hurwicz H. Effect of Thermocouple Cavity on Heat Sink Temperature. J. of Heat Transfer, ser. C, 1960, v. 82, N 1.
3. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. «Наука», 1964.
4. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур. «Энергия», 1967.
5. Попов В. Н. Об искажении температурного поля в области заделки термопары. «Теплофизика высоких температур», № 4, 1966.
6. Гордов А. Н. Применение теории теплообмена к решению некоторых задач температурных измерений. Труды институтов Комитета, вып. 51 (111), Изд-во стандартов, 1961.
7. Гордов А. Н. Основы пирометрии. «Металлургия», 1964.

Поступила в редакцию
20.IV.1969 г.

ИМПУЛЬСНОЕ ПИТАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

При измерении температуры с помощью термометра сопротивления, включенного в мостовую схему, максимальное значение протекающего через термометр тока определяется допустимым перегревом его чувствительного элемента по сравнению с температурой окружающей среды. При выборе величины перегрева в зависимости от целей измерения исходят либо из требований точности измерений, либо из требований чувствительности мостовой схемы. Во многих случаях определяющим является высокая чувствительность измерителя температуры.

При заданном перегреве чувствительность термометра сопротивления можно увеличить, применяя импульсное питание измерительной схемы. Покажем это на примере термометра сопротивления в виде тонкой, достаточно длинной проволоки.

Уравнение теплопроводности для неограниченного цилиндра с внутренними источниками тепловой мощности имеет вид [1]

$$\frac{\partial \theta(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 \theta(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta(r, \tau)}{\partial r} \right] + \frac{w(\tau)}{c\gamma} \quad (1)$$

$$(\tau > 0, 0 < r < R)$$

при начальном условии

$$\theta(r, 0) = \theta_0 \quad (2)$$

и граничных условиях

$$\theta(0, (\tau \neq \infty, \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (3)$$

$$-\frac{\partial \theta(R, \tau)}{\partial r} + h[\theta_0 - \theta(R, \tau)] = 0, \quad (4)$$

где $h = \frac{\alpha}{\lambda}$; R — радиус цилиндра; a, λ — коэффициенты тепло- и теплопроводности материала цилиндра; c, γ — удельная теплоемкость и плотность материала цилиндра; $w(\tau)$ — удельная тепловая мощность, выделяемая в чувствительном элементе при протекании измерительного тока; θ_0 — температура измеряемой среды.

Характер изменения удельной тепловой мощности $w(\tau)$ представлен на рис. 1.

Для аналитической записи функции $w(\tau)$ удобно воспользоваться выражением для единичной функции $\eta(\tau^*)$. Известно [2], что

$$\eta(\tau^*) = \begin{cases} 1 & \text{при } \tau^* > 0 \\ 0 & \text{при } \tau^* < 0. \end{cases}$$

Одиночный импульс длительностью q и амплитудой w_{\max} можно представить в виде разности

$$w_{\max} [\eta(\tau) - \eta(\tau - q)],$$

а последовательность импульсов с периодом T — в виде бесконечной суммы этих разностей

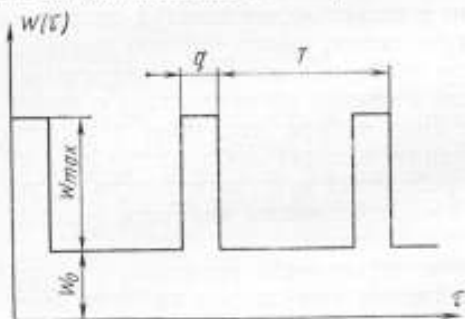


Рис. 1. Кривая изменения удельной тепловой мощности $w(\tau)$.

$$w_{\max} \sum_{k=0}^{\infty} (\eta(\tau - kT) - \eta[(\tau - kT) - q]).$$

Окончательное выражение для функции $w(\tau)$ будет

$$w(\tau) = w_0 + w_{\max} \times \sum_{k=0}^{\infty} \{\eta(\tau - kT) - \eta[(\tau - kT) - q]\}. \quad (5)$$

Такая форма записи удобна при решении задачи операционным методом, так как изображение (5) после некоторых преобразований примет вид

$$w(s) = \frac{w_0}{s} + \frac{w_{\max}}{s} \cdot \frac{1 - e^{-qs}}{1 - e^{-Ts}}. \quad (6)$$

Дифференциальное уравнение (1) в изображениях с учетом (6) будет

$$\theta_L''(r, s) + \frac{1}{r} \theta_L'(r, s) - \frac{s}{a} \left[\theta_L(r, s) - \frac{\theta_0}{s} - \frac{w_0}{s^2 c \gamma} - \frac{w_{\max}}{s^2 c \gamma} \cdot \frac{1 - e^{-qs}}{1 - e^{-Ts}} \right] = 0. \quad (7)$$

Это модифицированное уравнение Бесселя, решение которого запишем

$$\theta_L(r, s) = \frac{\theta_0}{s} + \frac{w_{\max}}{s^2 c \gamma} \cdot \frac{1 - e^{-qs}}{1 - e^{-Ts}} - \frac{w_0}{s^2 c \gamma} = AI_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}} r\right) + BK_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}} r\right),$$

где $I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right)$ и $K_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right)$ — модифицированные функции Бесселя I и II рода нулевого порядка.

Очевидно, что $B = 0$, так как при $r \rightarrow 0$ имеем $K_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right) \rightarrow \infty$. Определив постоянную A из граничного условия (4), получим

$$\theta_L(r, s) - \frac{\theta_0}{s} = \frac{\omega_0}{s^2 c \gamma} + \frac{\omega_{\max}}{s^2 c \gamma} \cdot \frac{1 - e^{-qs}}{1 - e^{-Ts}} - \frac{[\omega_0(1 - e^{-Ts}) + \omega_{\max}(1 - e^{-qs})] I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right)}{s^2 c \gamma (1 - e^{-Ts}) \left[I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right) + \frac{1}{h} \sqrt{\frac{s}{a}} I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right) \right]} \quad (8)$$

Средняя объемная температура цилиндра равна

$$\bar{\theta}_L(s) = \frac{2}{R^2} \int_0^R r \theta_L(r, s) dr = \frac{\theta_0}{s} + \frac{\omega_0(1 - e^{-Ts}) + \omega_{\max}(1 - e^{-qs})}{s^2 c \gamma (1 - e^{-Ts})} - \frac{2[\omega_0(1 - e^{-Ts}) + \omega_{\max}(1 - e^{-qs})] I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right)}{s^2 c \gamma (1 - e^{-Ts}) \left[I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right) + \frac{1}{h} \sqrt{\frac{s}{a}} I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right) \right] \sqrt{\frac{s}{a}} R} \quad (9)$$

Второе и третье слагаемые выражения (9) представляют собой отношения двух обобщенных полиномов. Так как полином знаменателя не содержит постоянной, для нахождения выражения (9) применим теорему разложения.

Знаменатель второго слагаемого выражения (9) имеет трехкратный корень $s = 0$ и множество корней $s_n = -\frac{2\pi n_i}{T}$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$).

У третьего слагаемого, кроме этих корней, имеется еще множество корней вида $s_m = -\frac{\mu_m^2}{R^2}$, где $\mu = i \sqrt{\frac{s}{a}} R$; $m = 1, 2, 3, \dots$. Это корни характеристического уравнения

$$\frac{I_0(\mu_m)}{I_1(\mu_m)} = \frac{1}{Bi} \mu_m \quad (10)$$

где $Bi = hR$ критерий Био.

После некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} \bar{\theta}(\tau) - \theta_0 = & \frac{R^2}{8\lambda} \left(\omega_0 + \omega_{\max} \frac{q}{T} \right) \left(1 + \frac{4}{Bi} \right) + \\ + & \frac{2\omega_{\max}}{\pi\omega\gamma} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin \omega n \frac{q}{2} \left\{ \sin \omega n \left(\tau - \frac{q}{2} \right) - z_n \sin \left[\omega n \left(\tau - \frac{q}{2} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \beta_n \right] \right\} - \frac{R^2}{\lambda} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_m}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo) \times \\ & \times \left[\omega_0 + \omega_{\max} \frac{1 - \exp\left(\mu_m^2 \frac{q}{R^2}\right)}{1 - \exp\left(\mu_m^2 \frac{T}{R^2}\right)} \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где $\omega = \frac{2\pi}{T}$ — круговая частота; $Fo = \frac{a\tau}{R^2}$ — критерий Фурье; z_n и β_n — комбинации функций Томсона, аргументы которых зависят от геометрических размеров и теплофизических свойств цилиндра;

$$\begin{aligned} z_n = & \frac{1}{Rp} \sqrt{\frac{\text{ber}'^2(Rp) + \text{bei}'^2(Rp)}{\left[\text{ber}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{ber}'(Rp) \right]^2 + \left[\text{bei}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{bei}'(Rp) \right]^2}}; \\ \text{tg } \beta_n = & \frac{\left[\text{ber}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{ber}'(Rp) \right] \text{ber}'(Rp) + \left[\text{bei}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{bei}'(Rp) \right] \text{bei}'(Rp)}{\left[\text{ber}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{ber}'(Rp) \right] \text{bei}'(Rp) - \left[\text{bei}(Rp) + \frac{Rp}{Bi} \text{bei}'(Rp) \right] \text{ber}'(Rp)}; \end{aligned}$$

причем

$$p = \sqrt{\frac{\omega n}{a}}; \quad B_m = \frac{4Bi^2}{\mu_m^2 (\mu_m^2 + Bi^2)},$$

где μ_m — корни уравнения (10).

Сумма последних членов выражения (11) характеризует неустановившийся процесс и через некоторое время становится равной нулю.

В установившемся режиме перегрев цилиндра можно представить в виде суммы постоянной и гармонической составляющих. Рассмотрим постоянную составляющую нагрева

$$\Delta \bar{\theta} = \frac{R^2}{8\lambda} \left(\omega_0 + \omega_{\max} \frac{q}{T} \right) \left(1 + \frac{4}{Bi} \right). \quad (12)$$

Заметим, что в случае $q = T$ (постоянный ток) выражение (12) совпадает с выражением, полученным, например, в работе [1].

Переходя от удельной тепловой мощности ω к электрической, рассеиваемой в термометре, и обозначив

$$\frac{R^2}{8\lambda} \left(\omega_0 + \omega_{\max} \frac{q}{T} \right) = \frac{R_r}{8\pi\lambda l} \left(I_0^2 + I_{\max}^2 \frac{q}{T} \right) = K_{\omega}, \quad (13)$$

получим

$$\frac{\Delta\bar{\theta}}{K_{\omega}} = 1 + \frac{4}{Bi}, \quad (14)$$

где R , l и R_r — соответственно радиус, длина и омическое сопротивление термометра; I_0 и I_{\max} — постоянная и импульсная составляющие измерительного тока.

Для удобства вычисления нагрева $\Delta\theta$ при заданных значениях удельной мощности и параметров термометра построены зависимости $\Delta\bar{\theta}/K_{\omega} = f(Bi)$ (рис. 2)

Как видно из выражений (13) и (14), при одном и том же значении измерительного тока постоянная составляющая нагрева $\Delta\bar{\theta}$ прямо пропорциональна скважности импульса q/T и не зависит от частоты следования импульсов. Задаваясь определенным значением нагрева $\Delta\bar{\theta}$, получим выражение для максимально допустимого тока, протекающего через термометр

$$I_{\max} = \sqrt{\frac{8\pi\lambda l \Delta\bar{\theta}}{R_r \left(1 + \frac{4}{Bi} \right) \frac{q}{T}}}. \quad (15)$$

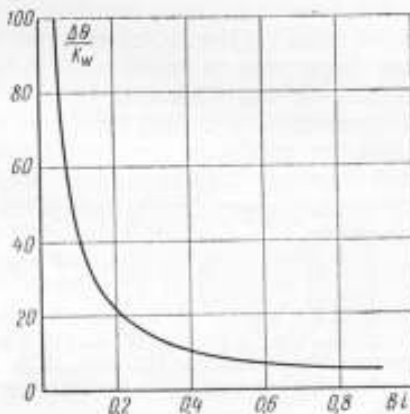


Рис. 2. Зависимость $\Delta\bar{\theta}/K_{\omega}$ от критерия Bi .

Как показал расчет по формуле (15), при одном и том же выбранном значении $\Delta\bar{\theta}$ амплитуду импульсов тока, питающих термометр сопротивления, можно получить значительно большей, чем величина постоянного тока, вызывающая такой же перегрев.

В таблице приведены результаты расчета допустимых амплитуд импульсов тока для датчика из вольфрамовой проволоки диаметром 10 мкм и длиной 20 мм ($R_r \approx 15$ ом) при перегреве его 0,1 град и коэффициенте теплоотдачи $\alpha = 2 \cdot 10^4$ вт/м²·град (например, в потоке воды, имеющей скорость ~ 1 м/сек).

q/T	1,0	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,01	0,001
$I, \text{ма}$	9,0	13	14,5	17	20,5	29	90	290

Можно рассчитать [3], что, например, при включении термометра в схему уравновешенного моста чувствительность мостовой схемы по напряжению при $q/T = 0,01$ будет в 10, а при $q/T = 0,001$ в 30 раз большей, чем при питании моста постоянным током.

Создание измерителя температуры с импульсным питанием термометра сопротивления не встретит существенных затруднений, так как методы генерирования и измерения импульсных напряжений достаточно хорошо разработаны [4].

Так как процесс измерения происходит только в течение времени, равного длительности импульса ($nT \leq \tau \leq nT + q$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$) то, как следует из формулы (11), гармоническая составляющая перегрева в момент начала импульса имеет знак (-) (относительно постоянной составляющей перегрева), в середине импульса проходит через нуль и в конце импульса имеет знак (+), т. е. суммарное значение переменной составляющей перегрева за время импульса равно нулю и не вносит дополнительной погрешности.

Очевидно, что импульсное питание схем с термометрами сопротивления особенно целесообразно при измерениях малых разностей температур (в калориметрии, исследованиях турбулентности), где наряду с точностью требуется и высокая чувствительность измерителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Теория теплопроводности. «Высшая школа», 1967.
2. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. ГИФМЛ, 1958.
3. Карандеев К. Б. Мостовые методы измерений. Гостехиздат УССР, 1953.
4. Грязнов М. И., Гуревич М. Л., Магратчев З. В. Измерение импульсных напряжений. «Советское радио», 1969.

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

В практике теплофизических и термохимических исследований широкое распространение получили калориметры с адиабатической оболочкой. Применение последней повышает точность измерения количества теплоты и упрощает как методику экспериментов, так и обработку результатов [1].

На рис. 1 схематически представлена калориметрическая система и адиабатическая оболочка, окруженные камерой. Под последней понимается совокупность внешних условий, определяющих теплообмен адиабатической оболочки с окружающей средой. В конкретных конструкциях калориметров температура камеры в процессе опыта либо практически постоянна (изотермическая камера), либо автоматически следует за температурой адиабатической оболочки таким образом, что разность температур между ними остается постоянной (следящая камера). Примеры использования изотермических камер можно найти в работе [2], а следящих камер—в [3, 4].

Основное назначение адиабатической оболочки — устранять потери тепла, выделяемого в калориметрической системе при изучаемом процессе. Вместе с тем адиабатическая оболочка должна компенсировать количество тепла, попадающее в калориметрическую систему в результате постоянно действующих побочных тепловых эффектов, таких как теплообмен по проводам и подвескам, выделение тепла от измерительного тока термометра сопротивления и т. д. Свидетельством такой компенсации является отсутствие температурного хода в начальном периоде калориметрического опыта.

Потери изучаемого тепла можно устранить, если в течение всего опыта разность $\theta(\tau)$ между температурой калориметрической системы $U_c(\tau)$ и адиабатической оболочки $U_a(\tau)$ будет неизменной и равной разности θ_0 , необходимой для компенсации постоянно действующих побочных тепловых эффектов. Считается, что в задачу системы автоматического регулирования (САР) адиабати-

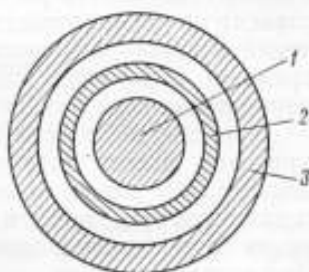


Рис. 1. Схема адиабатического калориметра:

1 — калориметрическая система;
2 — адиабатическая оболочка;
3 — камера.

ческих условий входит такое управление температурой адиабатической оболочки, при котором разность температур составляет $\theta(\tau) = \theta_0$.

В литературе описано большое количество *САР* адиабатических условий, использующих различные законы регулирования и технические средства их реализации [1, 2, 4 — 8 и др.]. В этих работах эффективность автоматических регуляторов оценивается только по их способности поддерживать постоянным параметр θ . Принято считать, что чем меньше отклонения регулируемого параметра $\theta(\tau)$ в процессе опыта от заданного значения θ_0 , тем выше эффективность регуляторов. Однако такую оценку нельзя признать правильной. Действительно, из теории автоматического регулирования известно [9], что погрешность стабилизации регулируемого параметра определяется не только законом регулирования, но и динамическими свойствами объекта регулирования (адиабатическая оболочка), датчиков (дифференциальная термopара, термобатарей, термометр сопротивления и т. д.), нагревателя оболочки и других элементов, входящих в замкнутый контур регулирования. Кроме того, эта погрешность зависит от управляющего воздействия $q(\tau)$ (мощность тепловыделения в калориметрической системе и характер ее изменения во времени) и внешних возмущающих воздействий $f(\tau)$ (изменение напряжения сети питания *САР*, температура помещения и т. д.).

В настоящей работе предлагается использовать интегральный критерий оценки качества регулирования [10] при анализе и синтезе *САР* адиабатизации калориметров. С помощью этого критерия проведен теоретический анализ погрешностей адиабатизации при использовании различных законов регулирования. Рассмотрены случаи, когда адиабатическая оболочка окружена изотермической или следящей камерой. Проведена экспериментальная проверка теоретического анализа.

На основании современных достижений отечественного приборостроения созданы действующие *САР*, которые предлагаются в качестве типовых.

Интегральный критерий оценки погрешности теплообмена

Для реального калориметрического опыта, протекающего в адиабатических условиях, характерны две основные погрешности, связанные с теплообменом между калориметрической системой и адиабатической оболочкой (будем называть их погрешностями теплообмена). Во-первых, это погрешность, вызываемая тем, что регулируемая разность температур не является разностью среднеинтегральных температур обменивающихся теплом поверхностей, поскольку термодатчики могут осреднять температуру лишь на отдельных участках поверхностей. В результате при изменении температурных градиентов на поверхностях за время опыта теплообмен может происходить даже при строгом соблюде-

нии условия $\theta(\tau) = \theta_0$. Эта погрешность является предметом самостоятельного исследования и здесь не рассматривается. Во-вторых, любая реальная *САР* не в состоянии мгновенно устранить отклонения разности температур $\theta(\tau)$ от заданной θ_0 , возникающие под влиянием управляющего воздействия $q(\tau)$ и внешних возмущающих воздействий $f(\tau)$.

На рис. 2 схематически показаны изменения разности $\theta(\tau)$ во времени при ее регулировании с помощью *САР*. Так как тепло-

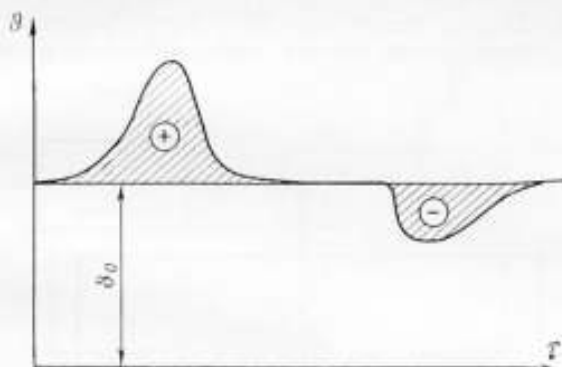


Рис. 2. Интегральный критерий оценки теплообмена. Заштрихованная площадь численно равна погрешности теплообмена.

обмен между калориметрической системой и адиабатической оболочкой осуществляется по закону Ньютона [1], то потери тепла калориметрической системой за время dt составят

$$d(\Delta Q) = \alpha_c S_c \theta(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где α_c — коэффициент теплообмена калориметрической системы с адиабатической оболочкой; S_c — площадь наружной поверхности калориметрической системы; θ — разность температур, отсчитываемая от θ_0 .

За время калориметрического опыта потери тепла составят

$$\Delta Q = \int_0^{\infty} \alpha_c S_c \theta(\tau) d\tau, \quad (2)$$

где в качестве $\tau = 0$ может быть выбран любой момент времени в начальном периоде. За $\tau = \infty$ принимается время перехода калориметрической системы в состояние термодинамического равновесия.

Для характеристики погрешности теплообмена удобнее пользоваться отношением потерь изучаемого тепла ΔQ ко всему изу-

чаемому теплу Q , т. е.

$$\delta = \frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_c S_c \theta(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} q(\tau) d\tau} \quad (3)$$

Величину δ назовем интегральным критерием оценки погрешности теплообмена. Теория автоматического регулирования позволяет получить количественные оценки этого критерия в зависимости

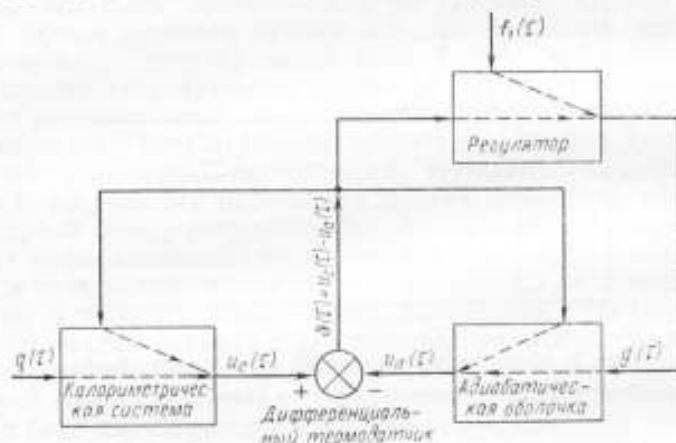


Рис. 3. Принципиальная схема взаимодействий между динамическими звеньями САУ адиабатизации по отклонению.

от реализованных законов регулирования, параметров настройки регуляторов и параметров, определяющих динамику объекта регулирования [10, 11].

На рис. 3 показана принципиальная схема САУ адиабатических условий, представляющая собой совокупность динамических звеньев со связями между ними [11]. Управляющим воздействием является мощность $q(\tau)$, выделяемая в калориметрической системе. В качестве внешнего возмущающего воздействия рассмотрено случайное изменение напряжения $f_1(\tau)$ в сети питания автоматического регулятора.

При выделении в калориметрической системе мощности $q(\tau)$ ее температура $U_c(\tau)$ повышается. Связь между величинами $q(\tau)$ и $U_c(\tau)$ определяется динамическими свойствами калориметрической системы. От дифференциального термодатчика на регулятор поступает сигнал, пропорциональный разности температур $\theta(\tau)$. Регулятор в свою очередь подает на нагреватель адиабатической оболочки по определенному закону регулирования мощность $g(\tau)$ так, чтобы свести к минимуму величину $\theta(\tau)$.

Характерной особенностью САР адиабатизации калориметров является зависимость $U_c(\tau)$ и $U_a(\tau)$ от величины $\theta(\tau)$, что показано на рис. 3 соответствующими связями. (Теплообмен между калориметрической системой и адиабатической оболочкой влияет на температуру этих тел).

На структурной схеме САР (рис. 4) заглавными буквами обозначены изображения по Лапласу соответствующих функций, причем P — параметр преобразования Лапласа. Передаточные функции динамических звеньев, связывающие их входные и вы-

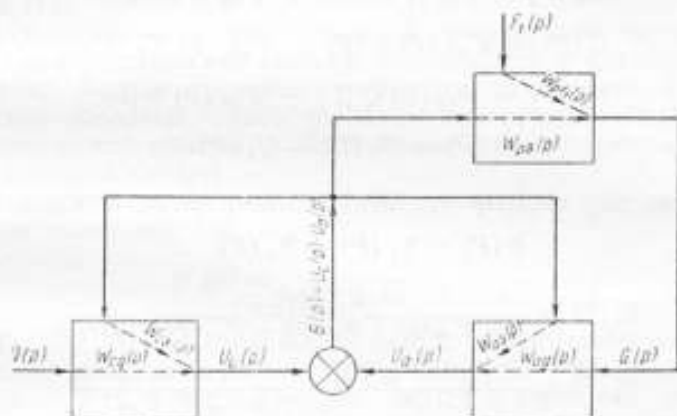


Рис. 4. Структурная схема САР адиабатизации по отклонению.

ходные параметры, записанные в операторной форме, обозначены через W с соответствующими индексами.

Как известно [10], передаточной функцией динамического звена называется отношение изображения выходного параметра к изображению анализируемого входного параметра при отсутствии всех других воздействий. При нескольких воздействиях $X_i(P)$ на звено изображение выходного параметра $Y(P)$ определяется по правилу суперпозиции результатов этих воздействий, т. е.

$$Y_i(P) = \sum_i W_i(P) X_i(P).$$

Следует отметить, что, в соответствии с [9], понятие «автоматический регулятор» включает в себя всю совокупность устройств, присоединяемых к регулируемому объекту для автоматического регулирования его входной (регулируемой) величины. Элементами автоматических регуляторов САР адиабатизации чаще всего являются: предусилитель малых сигналов дифференциального термодатчика, задатчик для задания θ_0 , сравнительный элемент, определяющий отклонение $\theta(\tau)$ от θ_0 , управляющий вычислительный элемент, формирующий в общем случае регулирующее

воздействие по закону $y_{\text{вых}}(\tau) = \varphi [x_{\text{вх}}(\tau), x'_{\text{вх}}(\tau), x''_{\text{вх}}(\tau), \dots, x_{\text{вх}}^{(m)}(\tau), \int x_{\text{вх}}(\tau) d\tau, \int (\int x_{\text{вх}}(\tau) d\tau) d\tau, \dots]$, усилительный элемент, усиливающий мощность выходного сигнала управляющего элемента до значения, достаточного для управления температурой адиабатической оболочки.

Входные и выходные параметры отдельных звеньев САР, изображенной на рис. 4, связаны соотношениями

$$U_a(P) = W_{ag}(P)G(P) + W_{a\theta}(P)\theta(P);$$

$$G(P) = W_{p\theta}(P)\theta(P) + W_{pf_1}(P)F_1(P);$$

$$U_c(P) = W_{c\theta}(P)\theta(P) + W_{cQ}(P)Q(P);$$

$$\theta(P) = U_c(P) - U_a(P).$$

Решая эту систему уравнений относительно $\theta(P)$, получим

$$\theta(P) = \theta_1(P) - \theta_2(P), \quad (4)$$

где

$$\theta_1(P) = \frac{W_{cQ}(P)Q(P)}{1 + W_{c\theta}(P) + W_{a\theta}(P) + W_{ag}(P)W_{p\theta}(P)}; \quad (5)$$

$$\theta_2(P) = \frac{W_{ag}(P)W_{pf_1}(P)F_1(P)}{1 + W_{c\theta}(P) + W_{a\theta}(P) + W_{ag}(P)W_{p\theta}(P)}. \quad (6)$$

По определению

$$\theta(P) = \int_0^{\infty} e^{-p\tau}\theta(\tau) d\tau,$$

тогда из (2) следует, что, согласно [10]

$$\Delta Q = \alpha_c S_c \int_0^{\infty} \theta(\tau) d\tau = \alpha_c S_c \lim_{p \rightarrow 0} \theta(P). \quad (7)$$

Аналогично

$$\int_0^{\infty} q(\tau) d\tau = \lim_{p \rightarrow 0} Q(P). \quad (8)$$

Из (3)–(8) получим

$$\delta = \alpha_c S_c \left[\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\theta_1(P)}{Q(P)} - \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\theta_2(P)}{Q(P)} \right] = \delta_1 - \delta_2, \quad (9)$$

где в соответствии с (5) и (6)

$$\delta_1 = \alpha_c S_c \lim_{p \rightarrow 0} \frac{W_{cQ}(P)}{1 + W_{c\theta}(P) + W_{a\theta}(P) + W_{ag}(P)W_{p\theta}(P)} \quad (10)$$

— относительная погрешность теплообмена, обусловленная введением энергии в калориметрическую систему, а

$$\delta_2 = \alpha_c S_c \lim_{P \rightarrow 0} \frac{W_{ag}(P) W_{pl}(P) F_1(P)}{[1 + W_{c\theta}(P) + W_{a\theta}(P) + W_{ag}(P) W_{p\theta}] Q} \quad (11)$$

— относительная погрешность теплообмена, вызванная внешним возмущающим воздействием $F_1(P)$.

Для количественных оценок критерия δ остается только раскрыть структуру передаточных функций, входящих в уравнения (10) и (11).

В соответствии с классификацией динамических звеньев [9—12], калориметрическая система, находящаяся в адиабатических условиях, является реальным интегрирующим звеном, а адиабатическая оболочка — либо реальным пропорциональным* (при изотермической камере), либо реальным интегрирующим звеном (при следящей камере).

Передаточные функции $W(P)$ реальных интегрирующих звеньев имеют вид [10, 12]

$$W(P) = \frac{k}{P(T_1P + 1)(T_2P + 1)\dots}, \quad (12)$$

где T_1, T_2, T_3 — постоянные времени, характеризующие динамические свойства интегрирующего звена; k — коэффициент передачи. Для интегрирующего звена коэффициент передачи равен отношению скорости изменения выходного параметра (в случае калориметрической системы — скорости роста температуры $U_c(\tau)$) к входному параметру — мощности тепловыделения $q(\tau)$ при установившемся режиме, т. е. когда $P \rightarrow 0$.

Определим передаточную функцию $W_{c\theta}(P)$, характеризующую влияние мощности тепловыделения $q(\tau)$ в калориметрической системе на ее температуру $U_c(\tau)$.

При непрерывном введении в калориметрическую систему мощности $q(\tau)$ и отсутствии теплообмена

$$C_c \frac{dU_c(\tau)}{d\tau} = q(\tau),$$

где C_c — теплоемкость калориметрической системы. Так что

$$k = \frac{dU_c(\tau)}{q(\tau)} = \frac{1}{C_c}$$

и в соответствии с (12)

$$W_{c\theta}(P) = \frac{1/C_c}{P(T_1P + 1)(T_2P + 1)\dots}. \quad (13)$$

* Пропорциональное звено называют также статическим, позиционным, реальным усилительным и т. д.

При наличии только теплообмена

$$C_c \frac{dU_c(\tau)}{d\tau} = \alpha_c S_c \theta(\tau),$$

поэтому

$$k = \frac{dU_c(\tau)/d\tau}{\theta(\tau)} = \frac{\alpha_c S_c}{C_c}.$$

В связи с этим передаточная функция $W_{c\theta}(P)$, характеризующая влияние разности температур $\theta(\tau)$ между адиабатической оболочкой и калориметрической системой на температуру $U_c(\tau)$ последний, имеет вид

$$W_{c\theta}(P) = \frac{\frac{\alpha_c S_c}{C_c}}{P(T_{1c}^* P + 1)(T_{2c}^* P + 1) \dots} \quad (14)$$

Следует отметить, что в общем случае $T_{1c}^* \neq T_{1c}$, $T_{2c}^* \neq T_{2c}$ и т. д., так как динамические свойства калориметрической системы могут зависеть от условий передачи тепла к поверхности, которые в рассмотренных случаях различны.

Рассмотрим передаточные функции $W_{ag}(P)$ и $W_{a\theta}(P)$. Если температура камеры, окружающей адиабатическую оболочку, в процессе опыта следует за температурой последней (следящая камера), то она является интегрирующим звеном, а ее передаточные функции аналогично (13) и (14) имеют вид

$$W_{ag}(P) = \frac{1/C_a}{P(T_{1a}^* P + 1)(T_{2a}^* P + 1) \dots} \quad (15)$$

$$W_{a\theta}(P) = \frac{\frac{\alpha_a S_c}{C_a}}{P(T_{1a}^* P + 1)(T_{2a}^* P + 1) \dots} \quad (16)$$

Адиабатическая оболочка является пропорциональным звеном, если выходной параметр (температура оболочки U_a) в установившемся режиме пропорционален входному. Это наблюдается тогда, когда камера, окружающая адиабатическую оболочку, является изотермической. В этом случае в установившемся состоянии температура U_a неизменна во времени.

Передаточная функция пропорциональных звеньев имеет вид [10, 12]

$$W(P) = \frac{k}{(T_1 P + 1)(T_2 P + 1) \dots} \quad (17)$$

где k — коэффициент передачи, определяемый в данном случае как отношение выходного параметра U_a к входному.

При непрерывном выделении на нагревателях адиабатической оболочки постоянной мощности g (входной параметр) ее темпе-

ратура U_a (выходной параметр), отсчитываемая от температуры камеры в установившемся режиме, равна

$$\alpha_a S_a U_a = g,$$

отсюда коэффициент передачи

$$k = \frac{U_a}{g} = \frac{1}{\alpha_a S_a},$$

где α_a — коэффициент теплоотдачи оболочки к камере; S_a — площадь поверхности оболочки, участвующей в теплообмене с камерой.

Таким образом

$$W_{ag}(P) = \frac{1}{(T_1 P + 1)(T_2 P + 1) \dots} \quad (19)$$

Передаточная функция автоматического регулятора $W_{p\theta}(P)$, определяющая влияние $\theta(\tau)$ на мощность нагревателя $g(\tau)$, зависит от принципа построения регулятора. В настоящее время в САР адиабатизации калориметров широкое применение нашли следующие законы регулирования по отклонению [1—7]*:

1) пропорциональный (P-регулирование)

$$W_{p\theta}(P) = k_p; \quad (20)$$

2) пропорционально-интегральный (ПИ-регулирование, изодромный)

$$W_{p\theta}(P) = k_p \left(1 + \frac{1}{T_n P} \right), \quad (21)$$

где T_n — время изодрома [11], определяющее степень ввода интегральной составляющей в закон регулирования.

3) пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД-регулирование)

$$W_{p\theta}(P) = k_p \left(1 + \frac{1}{T_n P} + T_{np} P \right), \quad (22)$$

где T_{np} — время предварения, определяющее степень ввода дифференциальной составляющей в закон регулирования.

Передаточная функция $W_{pI_1}(P)$, определяющая влияние напряжения в сети питания автоматического регулятора на мощность адиабатического нагревателя, зависит от конструкции регулятора. Так, если время переходных процессов в регуляторе

* Двухпозиционные регуляторы, получившие вследствие простоты своей конструкции большое распространение [1, 13], в настоящее время применяются все реже. Основные их недостатки (принципиальная колебательность, статизм, зависимость амплитуды колебаний от диапазона регулирования) изложены в работе [14]. Показанная ниже зависимость погрешности адиабатизации для САР, включающих в себе пропорциональные регуляторы, справедлива и для двухпозиционных регуляторов, поскольку все они обладают статизмом.

пренебрежимо мало по сравнению с временем теплового переходного процесса адиабатической оболочки, то $W_{pf_i}(P)$ можно рассматривать как передаточную функцию безынерционного позиционного звена, т. е.

$$W_{pf_i}(P) = k_{f_i}, \quad (23)$$

где k_{f_i} — коэффициент передачи регулятора относительно воздействия $f_i(\tau)$.

Такое допущение наиболее применимо к аналоговым электронным и полупроводниковым регуляторам [5, 6] и в меньшей степени соответствует тем случаям, когда применяются регуляторы скользящего режима [11], либо когда в прямой канал усиления регулятора включены магнитные усилители со значительной постоянной времени [15]. В общем же случае

$$W_{pf_i}(P) = \frac{k_{f_i}}{(T_{1f_i}P + 1)(T_{2f_i}P + 1)\dots}, \quad (24)$$

где T_{1f_i} , T_{2f_i} — постоянные времени автоматического регулятора, определяющие динамику переходного процесса при изменении напряжения питания. Подставив полученные выражения для передаточных функций $W(P)$ в (10) и (11), получим аналитические выражения относительных погрешностей теплообмена δ_1 (табл. 1) и δ_2 (табл. 2) для калориметров с изотермическими и следящими камерами при различных законах регулирования.

Можно показать, что, когда камера не термостатируется, т. е. не является строго изотермической, погрешности теплообмена δ_1 и δ_2 такие же, что и в случае изотермической камеры. Однако при этом из-за возможных температурных воздействий $f_2(\tau)$ внешней среды на камеру возможно появление еще одной погрешности δ_3 . Формула расчета поправки на эту погрешность полу-

Таблица 1

Погрешность теплообмена δ_1 обусловленная тепловыделением в калориметрической системе

Закон регулирования	Камера	
	изотермическая	следящая
П	1	$\frac{1}{1 + \frac{C_c}{C_a} + \frac{k_p}{\alpha_c S_c} \cdot \frac{C_c}{C_a}}$
ПИ	$\frac{1}{1 + \frac{k_p C_c}{\alpha_c \alpha_a S_c S_a} \cdot \frac{1}{T_n}}$	0
ПИД	$\frac{1}{1 + \frac{k_p C_c}{\alpha_c \alpha_a S_c S_a} \cdot \frac{1}{T_n}}$	0

Погрешность теплообмена δ_2 , обусловленная нестабильностью источника питания автоматического регулятора

Закон регулирования	Камера		
	изотермическая	следящая	
П	$\frac{k_f C_c}{\alpha_a S_a Q}$	∞	
ПИ	или	$\frac{k_f C_c}{\alpha_a S_a Q} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_c}{\alpha_c \alpha_a S_c S_a} \cdot \frac{k_p}{T_n}}$	$\frac{k_f}{k_p Q} T_n$
		$\approx \frac{\alpha_c S_c}{Q} \cdot \frac{k_f}{k_p} T_n$	
ПИД	или	$\frac{k_f C_c}{\alpha_a S_a Q} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_c}{\alpha_c \alpha_a S_c S_a} \cdot \frac{k_p}{T_n}}$	$\frac{k_f}{k_p Q} T_n$
		$\approx \frac{\alpha_c S_c}{Q} \cdot \frac{k_f}{k_p} T_n$	

чается из выражения для δ_2 для изотермической камеры путем замены k_{f_1} на k_{f_2} — коэффициент передачи температуры U_a относительно $\dot{f}_2(\tau)$.

Анализ погрешностей теплообмена при различных законах регулирования

Данные табл. 1 и 2 позволяют определить преимущества и недостатки той или иной САР адиабатизации калориметров.

Из таблиц видно, что адиабатизация методом *П*-регулирования теоретически невозможна. *П*-регулирование в случае изотермической камеры приводит к ошибкам $\delta_1 = 100\%$, а в случае следящей камеры $\delta_2 = \infty$, т. е. при появлении внешнего возмущающего воздействия ошибка может быть сколь угодно большой. Это объясняется ошибкой статизма, принципиально присущей *П*-регулированию [10].

Следует отметить, что хотя *П*-регулирование не может конкурировать с *ПИ*- и *ПИД*-регулированием при поддержании адиабатических условий, тем не менее оно целесообразней изотермических [1] оболочек. Действительно, для случая изотермической

камеры в условиях P -регулирувания оболочки ошибка статизма [10, 16] относительно управляющего воздействия $q(\tau)$ будет

$$\theta(\tau^*) = \frac{U_c(\tau^*) - U_c(0)}{1 + \frac{k_p}{a_u S_a}},$$

где

$$U_c(\tau^*) - U(0) = \frac{\int_0^{\tau^*} [q(\tau) + a_c S_c \theta(\tau)] d\tau}{C_c} \quad \text{— подъем температуры;}$$

τ^* — любой момент времени опыта.

Если же температура оболочки поддерживается постоянной во времени (калориметры с изотермической оболочкой калориметрической системы), то величина $\theta(\tau^*)$ представляет собой изменение температуры калориметрической системы во времени, т. е. $\theta(\tau^*) = U_c(\tau^*) - U(0)$.

Сравнивая полученные выражения для $\theta(\tau^*)$, видим, что применение оболочек с P -регулируванием в $(1 + \frac{k_p}{a_u S_a})$ раз уменьшает мощность тепловых потерь калориметрической системы по сравнению со случаем изотермических оболочек.

Как видно из таблиц, аналитические выражения погрешностей δ_1 и δ_2 для PI - и PID -регулирувания имеют одинаковый вид. Из приведенных выражений следует, что погрешности теплообмена прямо пропорциональны времени изодрома T_u , внешним возмущающим воздействиям $f_l(\tau)$ и коэффициентам передачи k_{f_l} , а также обратно пропорциональны коэффициентам передачи регуляторов k_p .

Обращает на себя внимание то, что погрешность теплообмена δ не зависит от условий введения тепла в калориметрическую систему. Наилучшими являются условия, когда адиабатическая оболочка окружена следящей камерой. В случае изотермической камеры для уменьшения погрешности δ целесообразно увеличивать теплоемкость калориметрической системы и уменьшать коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2 .

Как известно из теории регулювания [10, 11], введение дифференциальной составляющей в закон регулювания существенно расширяет область устойчивости SAP , позволяя значительно увеличивать k_p и уменьшать T_u по сравнению с PI -регулюванием. Следовательно, надо отдать предпочтение PID -регулюванию, как так оно позволяет существенно уменьшить погрешность δ . Так, применение PI - и PID -регулювания адиабатической оболочки калориметра конструкции П. Г. Стрелкова [2] показало, что при оптимальной настройке [11] PID -регулятора погрешность δ в 6—7 раз меньше, чем при оптимальной настройке PI -регулятора. Более строгие рекомендации по целесообразности введения первой производной в закон регулювания можно найти

в работах [24], где аналитически рассмотрена связь устойчивости и качества регулирования САР.

С целью экспериментальной проверки приведенных в табл. 1 и 2 выражений на вышеупомянутом калориметре были выполнены две серии опытов. В первой из них была проверена правильность выражения

$$\delta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_p C_c}{\alpha_c \alpha_n S_c S_n} \cdot \frac{1}{T_n}} \quad (25)$$

полученного для случая ПИ-регулирования адиабатической оболочки, окруженной изотермической камерой. Из (25) следует, что должна иметь место прямая пропорциональность между $1/\delta_1$ и $1/T_n$, т. е.

$$\frac{1}{\delta_1} = 1 + \frac{k_p C_c}{\alpha_c \alpha_n S_c S_n} \cdot \frac{1}{T_n} \quad (25a)$$

при прочих неизменных параметрах (k_p , C_c и т. д.). Экспериментально значения δ_1 были получены в условных единицах. За условную единицу энергии теплообмена была принята единица площади, ограниченной кривой $\theta(\tau)$ и осью θ_0 (см. рис. 2).

Полученные результаты приведены на рис. 5. Как видно, эксперимент подтверждает правильность выражения (25). Разброс точек на графике соответствует погрешности численного интегрирования результатов измерения при определении δ_1 .

Во второй серии опытов проверялось соотношение

$$\delta_2 = \frac{\alpha_c S_c}{Q} \cdot \frac{k_{f_1}}{k_p} T_n, \quad (26)$$

полученное для того же случая. Из (26) следует, что погрешность δ_2 должна быть прямо пропорциональна времени изодрома T_n при прочих равных условиях. В опытах в некоторый момент времени искусственно изменялось напряжение цепи питания автоматического регулятора, после чего оно оставалось неизменным на новом уровне (единичное внешнее возмущающее воздействие).

Как видно из рис. 6, между δ_2 и T_n действительно имеет место прямая пропорциональность.

В прецизионной калориметрии обычно принимаются специальные меры для снижения случайных возмущающих воздействий. Так, в [3, 4] усилители мощности питались от источников стабилизированного напряжения. Это позволило практически свести к нулю возмущающие воздействия $f_1(\tau)$, так как современные

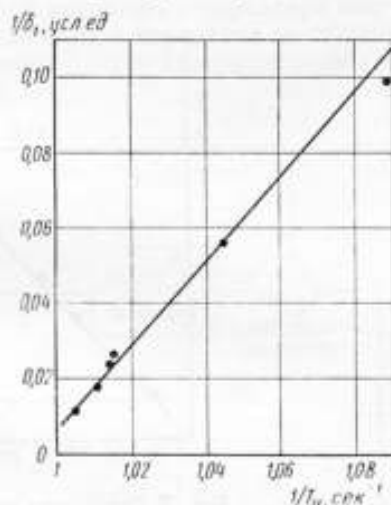


Рис. 5. Результаты экспериментального исследования зависимости $1/\delta_1$ от $1/T_n$.

стабилизаторы в тысячи раз [17] снижают нестабильность напряжения питания автоматического регулятора. Практика показывает, что при совместном применении ПИД-регуляторов и стабилизаторов напряжения в САР погрешность δ_2 сводится к пренебрежимо малому значению.

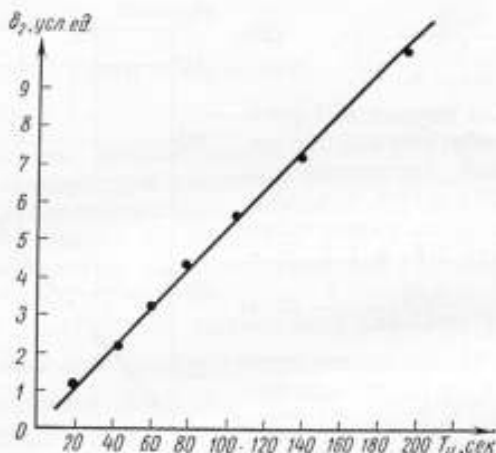


Рис. 6. Результаты экспериментального исследования зависимости δ_2 от T_d .

Пользуясь приведенными выше уравнениями, можно показать, что применение регулятора с передаточной функцией не (22), а

$$W_{po}(P) = \frac{1}{P} k_p \left(1 + \frac{1}{T_n P} + T_{sp} P \right)$$

сводит δ_1 и δ_2 к нулю. Практически это легко реализуется последовательным соединением ПИД-регулятора с интегратором [12].

В заключение следует отметить, что при соблюдении условий, обеспечивающих малые значения δ , как правило, могут быть резко снижены требования к допустимым отклонениям регулируемого параметра ϑ . Этот вывод имеет принципиальное значение в практике калориметрии.

Введение инвариантной составляющей в систему автоматического регулирования

В последние годы стали применяться комбинированные САР адиабатизации калориметров. Использование таких САР в калориметрии целесообразно в двух случаях: во-первых, когда погрешность теплообмена δ_1 , определяемая устойчивостью САР, оказывается слишком большой (например, у калориметров с изотермической камерой), во-вторых, когда не соблюдается закон

Ньютона (1), положенный в основу предыдущих выводов (например, при температурах 20°K и ниже в условиях теплообмена излучением).

Отличие комбинированных САР адиабатизации состоит в том, что управление мощностью адиабатического нагревателя осуществляется не только в зависимости от величины и характера изменений отклонения $\theta(\tau)$, но и от величины и характера изменений во времени мощности тепловыделения $q(\tau)$ в калориметрической

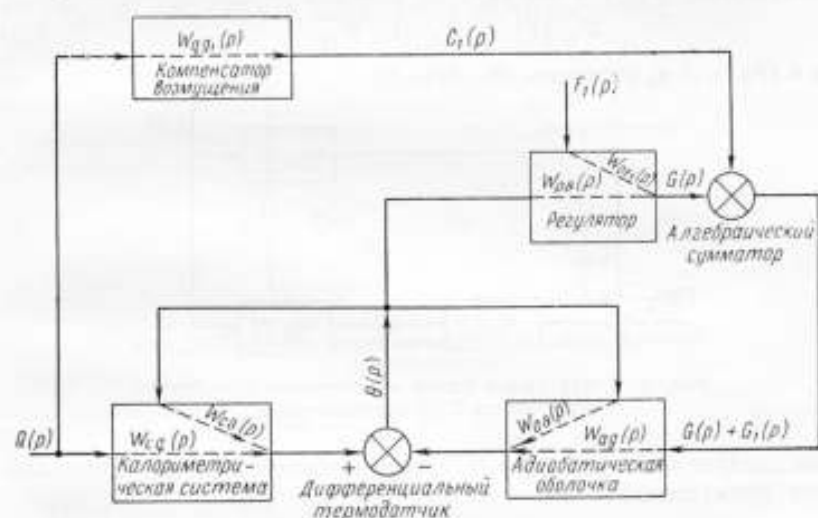


Рис. 7. Структурная схема комбинированной САР адиабатизации, инвариантной относительно изучаемого тепловыделения.

системе. В этом случае точность работы оказывается инвариантной относительно возмущения $q(\tau)$, так как компенсируются причины, вызывающие погрешность теплообмена при работе САР в главном периоде.

На рис. 7 приведена структурная схема одного из вариантов САР, инвариантной относительно воздействия $q(\tau)$. При подаче мощности $q(\tau)$ в калориметрическую систему на нагреватель адиабатической оболочки поступает дополнительная мощность $g_1(\tau)$, связанная с $q(\tau)$ соотношением

$$G_1(P) = W_{ag}(P) Q(P).$$

При соответствующем выборе передаточной функции $W_{ag}(P)$ компенсатора возмущений мощность $g_1(\tau)$ должна компенсировать влияние мощности $q(\tau)$ таким образом, чтобы разность температур между адиабатической оболочкой и калориметрической системой не зависела от $q(\tau)$. Покажем, как передаточная функция $W_{ag}(P)$ определяется через передаточные функции кало-

симметрической системы $W_{cq}(P)$ и адиабатической оболочки $W_{ag}(P)$ по структурной схеме рис. 8,

Изображение $\theta(P)$ отклонения регулируемой величины, вызванное возмущающим воздействием $Q(P)$ в схеме, определяется формулой

$$\theta(P) = [W_{cq}(P) - W_{ag}(P)W_{ag}(P)]Q(P).$$

Отсюда следует, что если передаточную функцию компенсатора возмущений $W_{ag}(P)$ выбрать из условия

$$W_{cq}(P) - W_{ag}(P)W_{ag}(P) = 0, \quad (27)$$

то $\theta(P) = 0$ и, согласно (8), $\delta_1 = 0$.

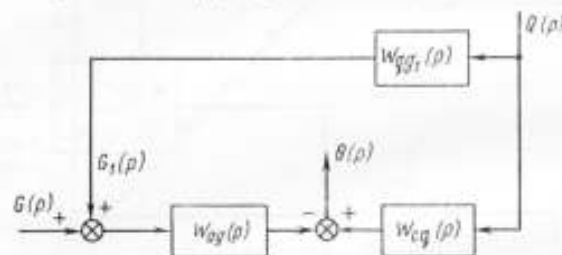


Рис. 8. Структурная схема компенсации воздействия на точность САР адиабатизации.

Как следует из выражения (27), передаточная функция компенсатора возмущений будет

$$W_{ag}(P) = \frac{W_{cq}(P)}{W_{ag}(P)}. \quad (28)$$

Пользуясь формулой (28), определим $W_{ag}(P)$ для калориметров с изотермической и следящей камерами. Для следящей камеры из (13), (15) и (28)

$$W_{ag}(P) = \frac{C_a}{C_c} \cdot \frac{(T_{1a}P + 1)(T_{2a}P + 1) \dots}{(T_1P + 1)(T_2P + 1) \dots}. \quad (29)$$

Известные методы [11, 18] экспериментального определения передаточных функций реальных объектов не позволяют находить коэффициенты при производных высокого порядка, но, как показано в [11, 12], в практике автоматизации тепловых объектов достаточно аппроксимировать динамику последних динамическими звеньями первого, второго или третьего порядка.

Таким образом, моделирование компенсатора возмущений, аппроксимирующее выражение (29), в общем случае сводится к созданию реального динамического звена с передаточной функцией

$$W_{ag}(P) = \frac{C_a}{C_c} \cdot \frac{(T_{1a}P + 1)}{(T_1P + 1)} \cdot \frac{(T_{2a}P + 1)}{(T_2P + 1)} \cdot \frac{(T_{3a}P + 1)}{(T_3P + 1)}. \quad (30)$$

Из (30) следует, что такое звено можно реализовать последовательным соединением трех интегриродифференцирующих звеньев типа

$$W(P) = k \frac{T'_{ia}P + 1}{T'_iP + 1} \quad (31)$$

с общим коэффициентом передачи $k = \frac{C_a}{C_c}$. Принцип реализации таких звеньев изложен в [11] и приведен на рис. 9. Связь между T'_{ia} , T'_i , R_1 , R_2 , C и k выражается соотношениями:

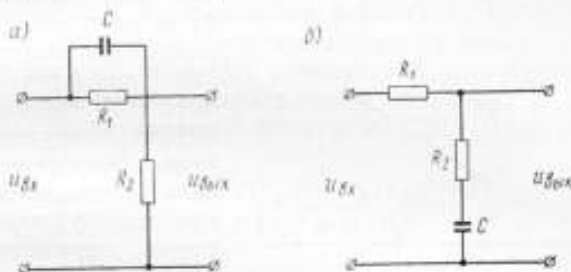


Рис. 9. Принцип реализации интегриродифференцирующего контура:

$$a - \text{при } \frac{T'_{ia}}{T'_i} > 1; \quad б - \text{при } \frac{T'_{ia}}{T'_i} < 1.$$

для схемы на рис. 9а

$$T'_i = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}; \quad (32)$$

$$T'_{ia} = R_2 C;$$

$$k = \frac{R_2}{R_1 + R_2};$$

для схемы на рис. 9б

$$T'_i = (R_1 + R_2) C; \quad (33)$$

$$T'_{ia} = R_2 C;$$

$$k = 1.$$

Интегриродифференцирующий контур (рис. 9а) при $R_1 = \infty$ (обрыве сопротивления R_1) вырождается в реальное дифференцирующее звено. В этом случае $T'_i = T'_{ia}$, а

$$W(P) = \frac{kT'_{ia}P}{T'_{ia}P + 1}.$$

Если на рис. 9б $R_3 = 0$, то контур вырождается в инерционное звено первого порядка, у которого

$$W(P) = \frac{k}{T'P + 1}. \quad (34)$$

В большинстве случаев, когда не требуется максимальная точность введения инвариантной составляющей закона регулирования, целесообразно пользоваться более простыми, чем (30), передаточными функциями, например, при аппроксимации уравнения (30) передаточной функцией (31) одного интегродифференцирующего контура. Электрическая модель компенсатора возмущений упрощается до схемы, приведенной на рис. 9.

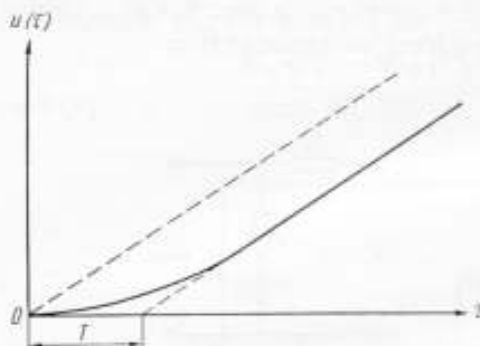


Рис. 10. Метод графического определения постоянной времени T звена, интегрирующего с замедлением.

В этом случае постоянные времена T'_a и T' можно определить графически по временным характеристикам адиабатической оболочки и калориметрической системы [10, 11]. При такой аппроксимации последние рассматриваются как интегрирующие звенья с замедлением, имеющие передаточные функции вида

$$W_{ag}(P) = \frac{1/C_a}{P(T'_a P + 1)}$$

и

$$W_{cg} = \frac{1/C_c}{P(T' P + 1)}.$$

Упрощенный метод графического определения постоянной времени таких объектов из экспериментальных данных иллюстрируется на рис. 10.

Естественно, что временная характеристика объекта должна экспериментально определяться в условиях, близких к условиям реального калориметрического опыта. Так, временную характеристику калориметрической системы с достаточной точностью можно получить в процессе самого калориметрического опыта при градуировке пустого контейнера, записывая температуру калориметрической системы во времени в условиях единичного воздействия $Q(P) = 1$. При снятии временной характеристики калориметрической системы не требуется высокой точности адиабатизации. Обычно достаточно применения ПИ- или ПИД-регулятора в САР. Для определения временной характеристики адиа-

батической оболочки единичное возмущающее воздействие $G(P) = 1$ должно подаваться на адиабатический нагреватель при функционировании системы автоматического поддержания заданной разности температур между адиабатической оболочкой и следящей камерой. При этом калориметрическую систему необходимо удалять, так как теплообмен между ней и адиабатической оболочкой исказит результаты исследования динамики оболочки [12].

Следует отметить, что приведенные на рис. 9 схемы, реализующие соотношение (31), имеют существенные преимущества по сравнению с применявшимися ранее RC -контурами [7], моделировавшими передаточную функцию в виде (34). Из (31) и (34) следует, что применение модели компенсатора возмущения с передаточной функцией вида (34) равнозначно пренебрежению динамическими свойствами адиабатической оболочки.

В случае изотермической камеры из (13), (18) и (28) следует, что

$$W_{ог.}(P) = \frac{\alpha_s S_n (T'_{1n}P + 1) (T'_{2n}P + 1) \dots}{C_c P (T'_1P + 1) (T'_2P + 1) \dots} \quad (35)$$

Сравнение выражения (35) с (29) показывает, что модель компенсатора возмущений в этом случае должна отличаться наличием интегратора, последовательно соединенного с интегродифференцирующими контурами. Принципы реализации интеграторов описаны в работе [19].

Схема систем автоматического регулирования

Как уже отмечалось, автоматический регулятор адиабатизации включает комплекс аппаратуры, связывающей сигнал от дифференциального термодатчика и мощность нагревателя адиабатической оболочки.

Современный автоматический регулятор адиабатизации должен удовлетворять следующим требованиям:

1) диапазон настроек (коэффициент пропорциональности k_p , время изодрома T_n , время предварения T_{np}) должен быть достаточно широк, чтобы обеспечить выбор оптимальных настроек для адиабатических оболочек с разнообразной динамикой;

2) заданный закон автоматического регулирования (P , PI , $ПИД$ и др.) должен соблюдаться во всем диапазоне рабочих частот, определяемых полосой пропускания адиабатической оболочки;

3) схема должна иметь выход на регистратор отклонения регулируемой разности температур от заданной;

4) схема должна иметь задатчик (ручной или автоматический) для задания требуемой разности температур θ_0 .

5) аппаратура, входящая в автоматический регулятор, должна быть надежной, легко заменяться в случае выхода из строя;

б) принцип построения должен обеспечивать такую гибкость структурной схемы, которая удовлетворяла бы разнообразным требованиям практики калориметрических измерений.

Существует два принципа построения регуляторов [20]. Один из них (аппаратный) состоит в том, чтобы для конкретного объекта или узкого класса объектов регулирования создать конструктивно единый, не предназначенный для модификации или модернизации в условиях организации-потребителя комплекс аппаратуры автоматического регулятора, удовлетворяющий заданным требованиям. Другой принцип (блочный, агрегатный) сводится к тому, что регулятор создается из нескольких унифицированных независимых блоков, каждый из которых выполняет определенную функцию. Сочетание блоков подбирается в зависимости от назначения регулятора и потребностей эксплуатации.

В настоящее время в отечественной практике теплофизических исследований применяется главным образом аппаратный принцип. В результате создано множество полукустарных схем и устройств, реализующих *П*- или *ПИ*-закон регулирования [1, 2, 5, 6, 8 и др.] Многообразие требований к регуляторам приводит в случае применения аппаратного принципа к необходимости создания соответствующего множества устройств, каждое из которых способно решать лишь конкретную, частную, задачу. Этим объясняются трудности, возникающие при постановке новых исследований, так как каждому исследованию приходится предпосылать научно-техническую разработку нового регулятора. Таким образом, аппаратный принцип становится тормозом в расширении термофизических и термодинамических исследований.

В промышленности агрегатный принцип [21] почти повсеместно вытеснил аппаратный, который тормозил автоматизацию производственных процессов. На основе агрегатного принципа была создана общесоюзная электронная агрегатная унифицированная система (*ЭАУС*) приборов и средств автоматизации [22, 23], основные достижения которой развились в центральную часть электрической аналоговой ветви постоянного тока единой Государственной системы приборов (*ГСП*). Универсальность аппаратуры, принадлежащей *ГСП*, позволяет уже сейчас на основе агрегатного принципа решать практически все задачи автоматического регулирования при тепловых измерениях. Однако некоторые трудности возникают из-за того, что приборостроительная промышленность не полностью переведена на *ГСП*. Так, высокочувствительные гальванометрические усилители (*Ф118*, *Ф128* и др.), необходимые для построения прецизионных регуляторов, выпускаются с выходным сигналом постоянного тока, параметры которого отличаются от принятых в *ГСП*; недостаточна номенклатура усилителей мощности с унифицированным входным сигналом и т. д. Однако отмеченные трудности не являются принципиальными и, как будет показано ниже, легко преодолимы.

При использовании агрегатного принципа для построения любого регулятора по отклонению достаточно иметь три блока, показанных схематически на рис. 11. Широкая номенклатура измерительных приборов и средств автоматизации, освоенных в настоящее время отечественной промышленностью, позволяет с наименьшими затратами построить оптимальный для каждого конкретного случая адиабатизации автоматический регулятор на базе серийной аппаратуры. Так, в качестве предусилителя наиболее целесообразно применять гальванометрические компенсаторы типов Ф116, Ф118, Ф128 (завод «Вибратор», Ленинград), И-37 с комплектым регистратором Н349, Ф120, И301, Р325

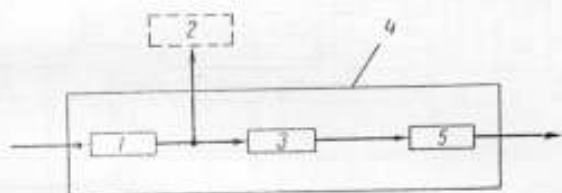


Рис. 11. Рекомендуемая блок-схема автоматического регулятора по отклонению:

1 — предусилитель; 2 — регистратор; 3 — аналоговый блок реализации функционального закона регулирования; 4 — автоматический регулятор; 5 — усилитель мощности.

и др. («ЗИП» г. Краснодар). Все эти приборы обладают требуемым быстродействием для применения в прецизионных САР адиабатизации, имеют выход на регистратор и легко согласуются с последующей аппаратурой реализации закона регулирования. Широкий выбор гальванометрических компенсаторов позволяет снизить стоимость датчика-предусилителя для САР адиабатизации общего применения или же, наоборот, использовать сверхвысокочувствительные высокоточные приборы.

В качестве блока реализации функционального закона регулирования целесообразно применять корректирующие приборы завода электрических исполнительных механизмов (г. Чебоксары) КПИ—ТД и КПИ—УД (ПИ-регуляторы) или те же приборы в комплекте с дифференциаторами Д—Т (ПИД-регуляторы). Широкими возможностями обладают также регуляторы Московского завода тепловой автоматики Р-111 (ПИД-регуляторы), входящие в комплект ВРТ-2.

В качестве усилителей мощности с унифицированным входом 0—5 мА можно использовать магнитные усилители серии ТУМ Московского электромашиностроительного завода. В зависимости от модификации номинальная мощность выхода этих усилителей колеблется от 1,5 до 36 Вт. При потребности в большей мощности выходной сигнал магнитного усилителя можно усиливать с помощью магнитных усилителей серии УМ того же завода. Для полу-

чения большой выходной мощности (более 100 *вт*) наиболее целесообразно применять тиристорные усилители мощности типа У-252 Московского завода тепловой автоматики или же тиристорные усилители *.

На рис. 12—15 приведены схемы САР адиабатизации, разработанные во ВНИИМ для широкого класса калориметров на основе агрегатного принципа. Использована отечественная аппаратура,

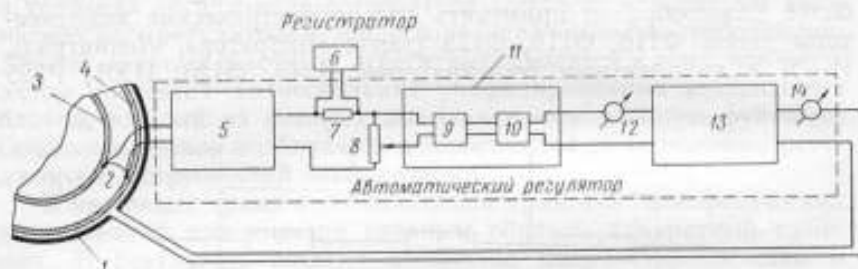


Рис. 12. Блок-схема САР адиабатизации с ПИ-регулятором:

1 — нагреватель адиабатической оболочки; 2 — дифференциальная термопара (термобатарея); 3 — калориметрическая система; 4 — адиабатическая оболочка; 5 — микровольт-микроамперметр Ф116/1; 6 — самопишущий электронный потенциометр КСП-2; 7 — сопротивление проволочное $10 \pm 0,05$ ом; 8 — потенциометр; 9 — измерительный блок И-ТД прибора КПИ-ТД; 10 — электронный блок КПИ прибора КПИ-ТД; 11 — корректирующий прибор КПИ-ТД; 12 — миллиамперметр М4203 (0—5 ма); 13 — блок магнитных усилителей БД-2ТА5-220.21; 14 — амперметр М4203 (0—0,75 а).

которая в каждом конкретном случае выбиралась в соответствии с требованиями к точности САР и к ширине диапазона регулируемой мощности.

Схема на рис. 12 осуществляет ПИ-регулирование разности температур между калориметрической системой и адиабатической оболочкой.

Для согласования токового выхода предусилителя 5 с регистратором 6 и ПИ-регулятором 11, реагирующими на напряжение, в схему в качестве согласующих элементов включены сопротивления 7 и 8. Сопротивление 8 выбрано переменным, что позволяет более гибко изменять масштаб регистрации отклонений регулируемого параметра, не выходя из области устойчивости САР. Приборы 12 и 14 служат для контроля исправности работы регулятора 11 и усилителя мощности 13.

Примененные серийные приборы гарантируют следующие параметры схемы: максимальное изменение задания э. д. с. для дифференциальной термопары 2 — не более 0,05 *мкв/час*, диапазон регулируемой мощности — от 0,01 до 28 *вт* на согласованную нагрузку 68 ом, диапазон изменения времени изотрома — от 5 до 500 *сек*, диапазон изменения коэффициента усиления — от 0,2 до 90.

* См. стр. 116.

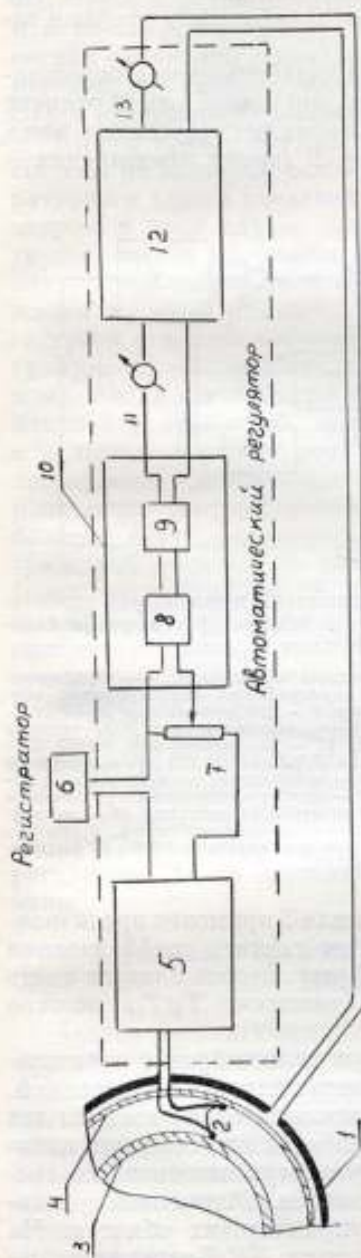
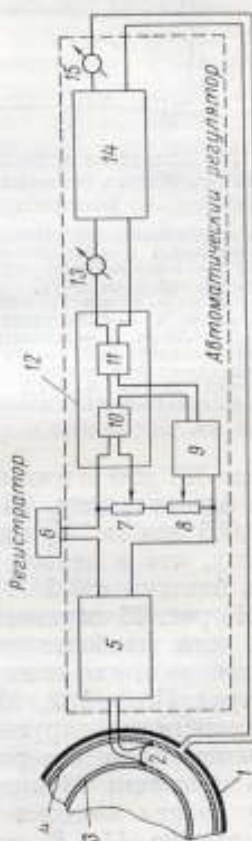


Рис. 13. Блок-схема САР адиабатизации с ПИ-регулятором, построенная целиком на приборах, входящих в ГСП:
 1 — нагреватель адиабатической оболочки; 2 — дифференциальная термопара (термопарная); 3 — calorиметрическая система; 4 — адиабатическая оболочка; 5 — усилитель И-37 комплекта самопишущей аппаратуры ИЭ7; 6 — самонаписущий прибор ИЭ79 комплекта самопишущей аппаратуры ИЭ7; 7 — потенциометр; 8 — измерительный блок И-ТД прибора КПП-ТД; 9 — электронный блок КПП прибора КПП-ТД; 10 — корректирующий прибор КПП-ТД (ПИ-регулятор); 11 — милливольтметр М4203 (0—5 мВ); 12 — блок магнитных усилителей БД-ЭТАБ-220.21; 13 — амперметр М4203 (0—0,75 А).

Рис. 14. Блок-схема САР адиабатизации повышенной точности с ПИД-регулятором:
 1 — нагреватель адиабатической оболочки; 2 — дифференциальная термопара; 3 — calorиметрическая система; 4 — адиабатическая оболочка; 5 — потенциометр Ф116; 6 — самопишущий прибор ИЭ41; 7 и 8 — потенциометры; 9 — дифференциатор И-ТД; 10 — измерительный блок И-ТД прибора КПП-ТД; 11 — электронный блок КПП прибора КПП-ТД; 12 — корректирующий прибор КПП-ТД (ПИ-регулятор); 13 — милливольтметр М4203 (0—5 мВ); 14 — блок магнитных усилителей БД-ЭТАБ-220.21; 15 — амперметр М4203 (0—0,75 мА).



Схема, представленная на рис. 13, осуществляет тот же ПИ-закон регулирования, но собрана целиком на приборах ГСП. Она отличается от схемы на рис. 12 значительно большим дрейфом задания ($0,3 \text{ мкв/час}$).

Схема на рис. 14 предназначена для адиабатизации с повышенной (по сравнению с предыдущими схемами) точностью. В отличие от схемы рис. 12 для создания ПИД-закона регулирования здесь дополнительно введен дифференциатор 9 (время предварения —

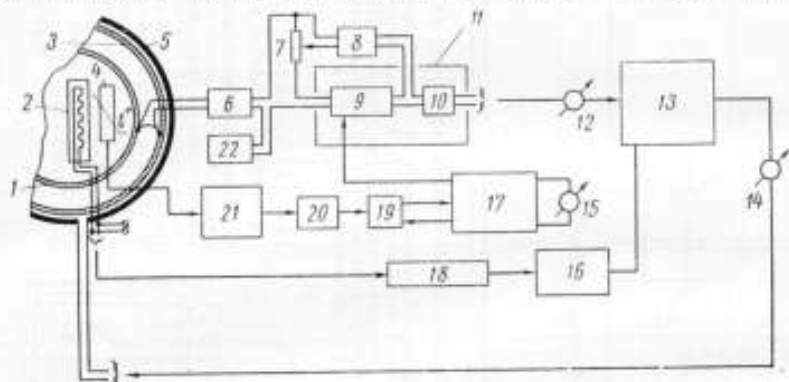


Рис. 15. Блок-схема прецизионной САР адиабатизации с компенсацией управляющего воздействия и автоматическим устранением температурного дрейфа калориметрической системы в начальном периоде:

1 — калориметрическая система; 2 — калориметрический нагреватель; 3 — адиабатическая оболочка; 4 — термометр сопротивления; 5 — нагреватель адиабатической оболочки; 6 — нановольтметр Ф118; 7 — потенциометр; 8 — дифференциатор Д-Т; 9 — измерительный блок И-УД прибора КПП-УД; 10 — электронный блок КПП прибора КПП-УД; 11 — корректирующий прибор КПП-УД; 12 — индламмперметр М4203 (0—5 мА, кл. 4); 13 — блок магнитных усилителей типа БД-2ТА5-220.21; 14 — амперметр М364 (0—0,75 А); 15 — индламмперметр М1830; 16 — компрессор возмущения — интегралдифференцирующий контур (см. стр. 215); 17 — блок дистанционного управления БДУ-3; 18 — схема подачи мощности на калориметрический нагреватель; 19 — корректирующий прибор КПП-ТД (ПИ-регулятор); 20 — гальванометрический усилитель Ф305 (или Ф116/1); 21 — калориметрический мост (или потенциометр Р308); 22 — самоиндуцирующий прибор Н341.

от 2 до 330 сек), а в качестве предусилителя 5 применен прецизионный нановольтметр Ф118, что позволяет снизить дрейф задания до $0,005 \text{ мкв/час}$. При настройке ПИД-регуляторов следует иметь в виду, что в первом приближении отношение $T_n/T_{пр}$ должно быть близким к 0,5 [11].

На рис. 15 показана схема, которую целесообразно использовать для наиболее точных калориметрических исследований. В отличие от схемы на рис. 12, здесь дополнительно введены два контура. Первый (2, 18, 16, 13) предназначен для создания инвариантности регулируемой разности температур относительно тепловыделения в калориметрической системе. Магнитный усилитель мощности 13 имеет несколько управляющих обмоток. На одну из них подается выходной сигнал от ПИД-регулятора по отклонению (11 и 8), на другую — устройство 18 через компенса-

тор возмущения 16 подает сигнал таким образом, чтобы тепло-выделение в калориметрической системе не влияло на регулируемую разность температур. Устройство 18 позволяет подавать этот сигнал синхронно с началом и концом тепловыделения в калориметрической системе. Компенсатор возмущения 16 представляет собой интегродифференцирующий контур*.

Второй контур служит для точного вывода калориметрической системы на заданный температурный уровень и устранения температурного хода в начальном периоде. Методика работы с калориметром в этом случае состоит в следующем. Первоначальный, грубый выход на режим осуществляется подачей мощности на внутренний нагреватель калориметрической системы при поддержании нулевой разности температур между калориметрической системой и адиабатической оболочкой (работает только ПИД-регулятор по отклонению, задание вводится его ручным задатчиком). Когда температура калориметрической системы становится близкой к требуемой, оператор прекращает подачу мощности и включает в работу первый и второй контуры. Переменное сопротивление калориметрического моста 21 установлено так, чтобы равновесие соответствовало заданной температуре. Сигнал разбаланса моста, вызванный отклонением температуры калориметрической системы от требуемой, подается на усилитель 20 и далее на регулятор 19, блок дистанционного управления 17 и входной сумматор регулятора 11. Сумматор алгебраически складывает сигналы от 6 и 17, а регулятор 11 и 8 поддерживает суммарный сигнал постоянным (в данном случае равным нулю). В результате между калориметрической системой и адиабатической оболочкой автоматически устанавливается такая разность температур, при которой балансируется мост 12, т. е. температура калориметрической системы равна требуемой и не изменяется во времени. Перед началом главного периода оператор с помощью блока 17 и контрольного прибора 15 заменяет сигнал выхода регулятора 19 на постоянный сигнал управления той же величины.

Агрегатный принцип построения схем регулирования тепловых параметров

Задача автоматического регулирования адиабатических условий является частной в комплексе задач регулирования при теплофизических и термохимических исследованиях. К этим задачам относятся: термостатирование, программное регулирование температуры, стабилизация и программное регулирование тепловых потоков, создание условий температурной симметрии или однородности температурных полей и т. д. При решении подобных задач также проявляются преимущества агрегатного принципа построения схем на основе серийной аппаратуры.

* См. стр. 215.

В качестве примеров на рис. 16—20 приведены структурные схемы, созданные во ВНИИМ для решения некоторых из перечисленных задач.

Схема рис. 16, примененная для регулирования температуры серийного водяного термостата *У-20*, позволила повысить точность термостатирования в 10 раз (0,002 град вместо 0,02).

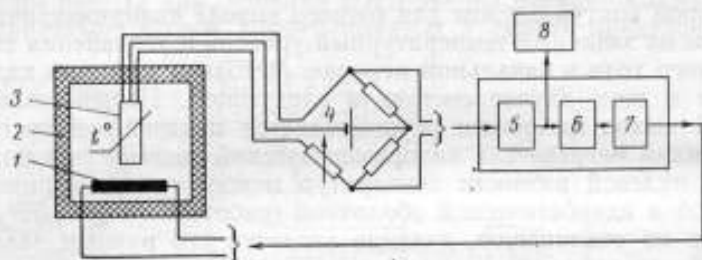


Рис. 16. Блок-схема САР для прецизионного термостата. Термодатчиком является термометр сопротивления:

1 — термометр сопротивления; 2 — термостат; 3 — нагреватель; 4 — мостовая схема-датчик; 5 — предусилитель; 6 — блок реализации законов регулирования; 7 — усилитель мощности; 8 — регистратор.

Схема рис. 17 позволила стабилизировать температуру воздуха в воздушном термостате* с точностью 0,1 град в течение пяти суток. После замены ручного задатчика 5 программным она нашла применение для точного линейного изменения температуры во времени**.

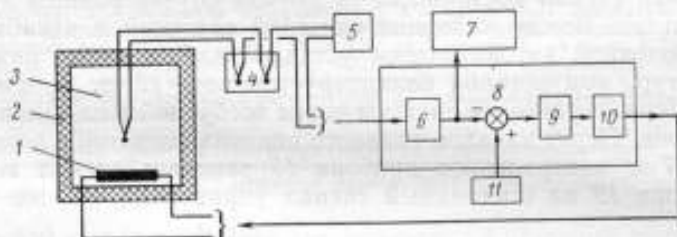


Рис. 17. Блок-схема САР программного регулирования температуры:

1 — нагреватель; 2 — термостат; 3 — термопара; 4 — сосуд Дьюара; 5 — опорный стабилизатор-датчик; 6 — предусилитель; 7 — регистратор; 8 — алгебраический сумматор; 9 — блок реализации функциональных законов регулирования; 10 — усилитель мощности; 11 — программный задатчик.

На рис. 18 приведена схема, позволяющая изменять температуру по линейному закону, поддерживая постоянной первую производную от температуры по времени.

Схема рис. 19 нашла применение для исследования влияния температурных воздействий на работу измерительных приборов. Она позволяет на заданном температурном уровне изменять температуру термостата по заданным законам.

* См. стр. 122.

** См. стр. 91.

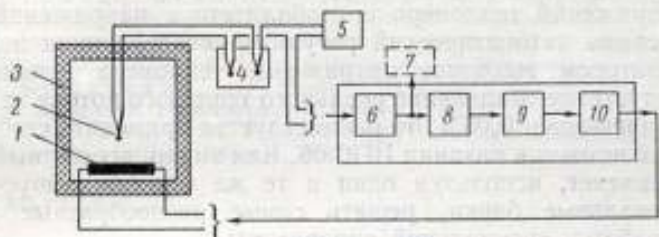


Рис. 18. Блок-схема системы стабилизации заданной скорости изменения температуры во времени;

1 — нагреватель; 2 — термопара; 3 — термостат; 4 — сосуд Дьюара для холодных сплавов термопары; 5 — стабилизатор опорного напряжения; 6 — предусилитель; 7 — регистратор; 8 — дифференциатор; 9 — блок реализации функциональных законов регулирования; 10 — усилитель мощности.

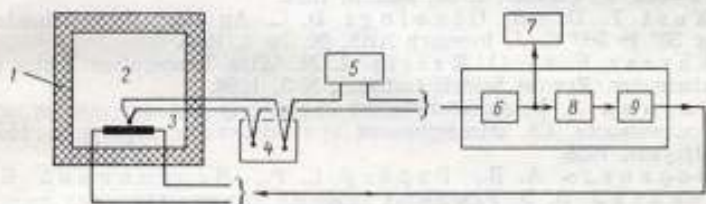


Рис. 19. Блок-схема САР для прецизионного термостата. Термоприемником является термопара;

1 — термостат; 2 — термопара; 3 — нагреватель; 4 — сосуд Дьюара; 5 — стабилизатор опорный (или программный задачник); 6 — предусилитель; 7 — регистратор; 8 — блок реализации функциональных законов регулирования; 9 — усилитель мощности.

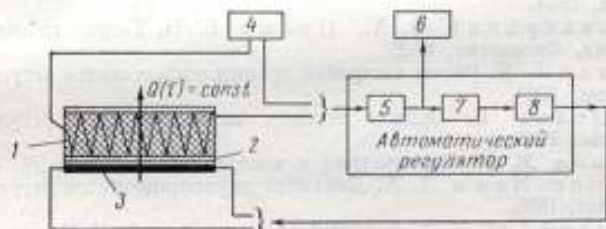


Рис. 20. Блок-схема прецизионной стабилизации заданных тепловых потоков

1 — теплоизоляционная прокладка с встроенной термобатареей (тепломер); 2 — пластины для выравнивания температурного поля; 3 — регулирующий нагреватель; 4 — регулируемый опорный стабилизатор напряжения; 5 — предусилитель; 6 — регистратор стабильности теплового потока; 7 — блок реализации закона регулирования; 8 — блок усиления мощности.

Схема рис. 20 использована для стабилизации малых тепловых потоков при исследовании кривых плавления и затвердевания веществ. На автоматический регулятор подается разность выходных напряжений тепломера и стабилизатора напряжений. При работе схемы автоматический регулятор поддерживает заданное стабилизатором выходное напряжение тепломера неизменным. Если допустимое отклонение реального теплового потока от заданного не превышает 0,05%, то рекомендуется применять стабилизированный источник питания ИПС-06. Как видно, агрегатный принцип позволяет, используя одни и те же серийно выпускаемые функциональные блоки, решать самые разнообразные задачи без разработки специальной аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термодинамика, изд. МГУ, 1966.
2. Стрелков П. Г., Ицкевич С. С. Термодинамические исследования при низких температурах измерения теплоемкости твердых тел и жидкостей между 12—300° К. «ЖФХ», т. 28, вып. 3, 1954.
3. West E. D. and Ginnings D. C. An adiabatic calorimeter for the range 30° to 500° C. J. Research NBS, 60, № 4, 1958.
4. Karasz F. E., O'Reilly I. M. Wide Temperature Range Adiabatic Calorimeter. Rev. of Scient. Instrum., N 3, 1966.
5. Глухих Л. К. Адиабатический калориметр для определения энтальпии и теплоемкости. Сб. «Исследования при высоких температурах», Новосибирск, «Наука», 1958.
6. Воронель А. В., Гарбер С. Р., Маленцкий В. М., Щекачихина В. В. Разработка методики калориметрических измерений на малых количествах веществ в интервале температур 12—300° К. «Труды метрологических институтов СССР», вып. 92 (152), Изд-во стандартов, 1967.
7. West E. D. and Ginnings D. C. Automatic Temperature Regulation and Recording in Precision Adiabatic Calorimetry. Rev. Scient. Instrum. v. 28, N 12, 1957.
8. Васильев Л. Л., Фрайман Ю. Е. Теплофизические свойства плохих проводников тепла. Минск, «Наука и техника», 1967.
9. Солодовников В. В. Основы автоматического регулирования, ч. 1, Машгиз, 1954.
10. Бесекерский В. А., Попов Е. П. Теория автоматического регулирования, Физматгиз, 1966.
11. Ратач В. Я. Расчет настройки промышленных систем регулирования, Госэнергоиздат, 1961.
12. Оппельт В. Основы техники автоматического регулирования, Госэнергоиздат, 1960.
13. Попов М. М. Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
14. Кампе-Немм А. А. Динамика двухпозиционного регулирования, Госэнергоиздат, 1955.
15. Розенблат М. А. Магнитные усилители, т. 1—2, Изд-во «Советское радио», 1960.
16. Ключев А. С. Автоматическое регулирование, «Энергия», 1967.
17. Рабинович С. Г., Куликовский Л. Ф., Мелик-Шахназаров, Селибер Б. А. Гальванометрические компенсаторы. Инструкция по эксплуатации на стабилизатор П136, Изд-во «Энергия», 1964.
18. Стефани Е. П. Основы расчета настройки регуляторов тепловых процессов, Госэнергоиздат, 1960.
19. Коган Б. Я. Электронные моделирующие устройства и их применение для исследования систем автоматического регулирования, Физматгиз, 1963.

20. Автоматизация производства и промышленная электроника. Под ред. Берга А. И. и Трапезникова В. А., т. 1, «Советская энциклопедия», 1962.

21. Трапезников В. А., Лернер А. Я. Об агрегатном принципе в промышленном приборостроении, «Автоматика и телемеханика», 1950, т. 11.

22. Международная выставка «Современные средства автоматизации производственных процессов», Советские экспонаты, Внешторгиздат, 1969.

23. Кошарский А. Г. Приборы контроля и регулирования производственных процессов, Госэнергоиздат, 1966.

24. Тихонов О. Н. Решение задач по автоматизации процессов обогащения и металлургии. «Недра», 1969.

Поступила в редакцию

20.XII.1969 г.

О СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЯХ ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ РАЗНОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУР КОНТАКТНЫМИ ТЕРМОПРИЕМНИКАМИ

При теплофизических исследованиях одними из основных являются погрешности измерения разностей температур. В зависимости от исследуемой теплофизической величины и метода ее измерения необходимо вычислять пространственные, временные или пространственно-временные разности температур.

Пространственными будем называть разности температур в двух точках объекта в стационарных условиях (например, при измерении теплопроводности стационарными методами, при исследовании стационарных температурных полей и т. д.).

К временным относятся разности температур, наблюдаемые в различные моменты времени в одной точке объекта (например, при измерении теплоемкости веществ методами смешения или периодического ввода тепла).

Наконец, в некоторых случаях (при определении температуропроводности, а также при измерении теплопроводности нестационарными методами) требуется знать изменение пространственных разностей во времени. Эти разности будем называть пространственно-временными.

В табл. 1 приведены некоторые теплофизические величины и ориентировочные значения тех погрешностей их измерения (при комнатной температуре), которые достигнуты в настоящее время в лучших исследованиях. Так как погрешность измерения разностей температур является одной из основных составляющих суммарной погрешности измерения указанных величин, то, по-видимому, погрешность измерения временной разности меньше, чем пространственной, а пространственно-временной больше, чем временной или пространственной.

Таблица 1

Измеряемая величина	Разность температур	Погрешность измерения, %
Теплоемкость	Временная	0,1—0,3
Теплопроводность	Пространственная	3
Температуропроводность	Пространственно-временная	3—5

Суммарная погрешность измерения разности температур складывается из случайной и систематической погрешностей. При использовании контактных термодатчиков систематические погрешности вызываются главным образом либо нарушением температурного поля объекта из-за внесения в него термодатчика, либо появлением паразитных т. э. д. с. вследствие неоднородности термоэлектродов (относится только к термопарам), либо выделением тепла при прохождении электрического тока через термодатчик (относится только к термометрам сопротивления). Действие названных, а также ряда других источников систематических погрешностей при измерении малых разностей практически исключается. Основными являются случайные погрешности, так как именно они определяют точность измерения разностей температур, а следовательно, и теплофизических исследований.

Временные разности

Рассмотрим случайные погрешности измерения малых временных разностей температур. Как известно, термометрическое свойство y (э. д. с. термопары, электрическое сопротивление термометра и т. д.) связано с температурой t квадратической зависимостью

$$y = f(t) = A + Bt + Ct^2. \quad (1)$$

Постоянные A , B и C определяются в процессе градуирования термодатчика.

Измерить малую временную разность температур можно двумя способами. Первый заключается в том, что измеряется термометрическое свойство y_1 и y_2 при двух значениях температуры t_1 и t_2 , а искомая разность температур Δt с помощью соотношения (1) вычисляется как

$$\Delta t = t_2(y_2) - t_1(y_1). \quad (2)$$

Второй способ сводится к измерению $(y_2 - y_1)$ и вычислению искомой разности температур δ

$$\delta = \frac{y_2 - y_1}{\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\bar{t}}}. \quad (3)$$

Значение производной $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\bar{t}} = \bar{\beta}$ при средней температуре $\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2}$ находится из градуировочной зависимости (1).

При измерении разности температур первым способом в соответствии с правилом сложения случайных погрешностей среднеквадратическая погрешность измерения Δt равна

$$\sigma_{\Delta t} = \sqrt{\sigma_{t_1}^2 + \sigma_{t_2}^2}, \quad (4)$$

где σ_{t_1} и σ_{t_2} — среднеквадратические погрешности измерения абсолютных значений температур t_1 и t_2 . Так как разности Δt малы, а среднеквадратическая погрешность слабо изменяется в зависимости от температуры, то можно принять $\sigma_{t_1} = \sigma_{t_2}$, следовательно, $\sigma_{\Delta t} = 1,4\sigma_t$.

В соответствии с [1], погрешность измерения температуры составит

$$\sigma_t = \sqrt{\sigma_{r_t}^2 + \sigma_{v_t}^2} \quad (5)$$

где σ_{r_t} и σ_{v_t} — среднеквадратические погрешности соответственно градуировки термодатчика и воспроизводимости его показаний при измерении температуры t .

Для эталонного термодатчика это равенство имеет вид

$$\sigma_{t_0} = \sqrt{\sigma_{r_{t_0}}^2 + \sigma_{v_{t_0}}^2} \quad (6)$$

а для термодатчика 1-го разряда

$$\sigma_{t1} = \sqrt{\sigma_{r_{t1}}^2 + \sigma_{v_{t1}}^2} \quad (7)$$

причем

$$\sigma_{r_{t1}} = \sqrt{\sigma_{r_{t_0}}^2 + \sigma_{v_{t_0}}^2} \quad (8)$$

В лучшем случае $\sigma_{r_t} = \sigma_{v_t}$ и $\sigma_{v_{t1}} = \sigma_{t_0}$. Система равенств (4)–(8) позволяет оценить для этого идеального случая погрешность $\sigma_{\Delta t}$ измерения Δt . Так, например, для эталонной платино-платинородиевой термодатчики [2] в интервале температур 418–630°С погрешность $\sigma_{r_{t_0}} \approx 0,1$ град. Из (6) получим $\sigma_{t_0} = 0,14$ град, а из (4) имеем $\sigma_{\Delta t} \approx 0,20$ град.

Так как термодатчики 1-го разряда, также как и эталонные, градуируются по реперным точкам, то и для них при индивидуальной градуировке $\sigma_{\Delta t} \geq 0,20$. Во всяком случае погрешность измерения разности температур $\sigma_{\Delta t}$ термодатчиком 1-го разряда первым способом не может быть менее 0,20 град. Понятно, что при теплофизических измерениях погрешность не может быть ниже, чем названная, получаемая в метрологических организациях при воспроизведении Международной практической температурной шкалы (МПТШ). Таким образом, предельная абсолютная погрешность измерения разности температур первым способом равна $2\sigma_{\Delta t} = 0,4$ град. При $\Delta t = 2$ град предельная относительная погрешность равна 20%.

Чтобы оценить второй способ измерения малых разностей температуры, необходимо прежде всего определить погрешность измерения чувствительности термодатчика

$$\bar{\beta} = \left(\frac{dy}{dt} \right)_t$$

Как известно [3],

$$\sigma_{f(x)} \approx \left| \frac{df}{dx} \right|_{\sigma_x} \quad (9)$$

Непосредственно измеряется $y(t)$. Так как, согласно (1), t и β являются функциями $y(t)$

$$t = \frac{\sqrt{B^2 + 4C[y(t) - A]} - B}{2C}$$

и

$$\beta = \frac{dy}{dt} = B + 2Ct = \sqrt{B^2 + 4C[y(t) - A]}, \quad (10)$$

то из (9) следует, что

$$\sigma_t = \frac{1}{\sqrt{B^2 + 4C[y(t) - A]}} \sigma_{y(t)} \approx \frac{\sigma_{y(t)}}{\beta}, \quad (11)$$

$$\sigma_\beta = \frac{2C}{\sqrt{B^2 + 4C[y(t) - A]}} \sigma_{y(t)} \approx \frac{2C\sigma_{y(t)}}{\beta}. \quad (12)$$

Значение σ_β из (12) характеризует неопределенность в наклоне кривой $y = f(t)$ и зависит от погрешности градуирования $\sigma_{y(t)}$

Применив закон сложения случайных погрешностей, найдем относительную предельную погрешность измерения временной разности температур вторым методом

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{2\sigma_\theta}{\theta} = 2 \sqrt{\left(\frac{1,4\sigma_y}{y_2 - y_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\beta}{\beta}\right)^2}, \quad (13)$$

или, с учетом (10) и (12)

$$\delta_{\text{пр}} = 2 \sqrt{\frac{2\sigma_y^2}{(y_2 - y_1)^2} + \frac{4C^2\sigma_{y(t)}^2}{\beta^4}}, \quad (14)$$

где σ_y — погрешность измерения термометрического свойства y .

Полученное выражение для предельной погрешности позволяет проанализировать точность измерений временных разностей температур. Для примера оценим погрешность измерения этой величины с помощью медь-константановых термопар, которые широко применяются в лабораториях при исследовании теплофизических свойств веществ вблизи комнатных температур. С этой целью были исследованы градуировочные зависимости медь-константановых термопар. Градуировка производилась в водяном термостате, обеспечивающем стабильность температуры около заданного значения $\pm 0,01$ град в интервале $30-80^\circ\text{C}$ через $4-7$ град. Горячие спай помещались в стеклянную пробирку, наполненную силиконовым маслом, после чего пробирка опускалась в термостат. Холодные спай находились в стеклянных трубках, расположенных в сосуде Дьюара, наполненном смесью снега с водой. Температура смеси контролировалась платиновым термометром сопротивления. Т. э. д. с. термопар измерялась потенциометром Р-308 класса точности 0,002. Температура воды в термостате определялась с помощью 10-омного образцового термометра сопротивления I-го разряда с погрешностью $\pm 0,01$ град

[2], 10-омной образцовой катушки сопротивления класса 0,01 и потенциометра Р-308.

Электроды термопар были выполнены из проволоки одной бухты меди и двух бухт (№ 1 и 2) константана. Всего было исследовано три группы термопар (по 8 шт. в каждой): I — константан из бухты № 1; II — константан из бухты № 2; III — константан из бухты № 2, но термопары были размонтированы из образца для измерения теплопроводности [4] и до градуировки эксплуатировались в течение года. Для каждой термопары методом наименьших квадратов были получены зависимости $y = y(t)$ и вычислены производные $dy/dt = \beta$. В табл. 2 приведены значения чувстви-

Таблица 2

Температура, °С	Группа I			Группа II			Группа III		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
20	39,74	39,73	39,73	35,81	35,81	35,75	35,75	35,79	35,80
30	40,55	40,54	40,53	36,58	36,57	36,54	36,50	36,52	36,57
40	41,35	41,34	41,33	37,34	37,33	37,25	37,25	37,25	37,34
50	42,16	42,14	42,13	38,10	38,10	38,12	38,00	37,98	38,11
60	42,96	42,94	42,93	38,86	38,86	38,91	38,75	38,71	38,88
70	43,77	43,74	43,73	39,62	38,63	39,70	39,50	39,44	39,65
80	44,57	44,55	44,53	40,39	40,39	40,48	40,25	40,17	40,41

тельности β в зависимости от температуры для трех термопар из каждой группы. Как видно, значения β различны в зависимости от происхождения константана, но практически не изменяются после эксплуатации термопар. Для термопар одной группы сохраняется постоянная чувствительность в пределах нескольких единиц последнего знака. Аналогичные результаты были получены ранее Люстерником [5]. В отличие от медь-константановых платинородий-платиновые термопары имеют высокую воспроизводимость чувствительности, независимо от материала электрода.

Для всех медь-константановых термопар погрешность градуировки $\sigma_{y(t)}$ оказалась равной 0,9—2,3 мкв. Для термопары № 1 группы I, например, $\sigma_{y(t)} = 2,3$ мкв.

Пользуясь полученными данными, рассчитаем предельную погрешность измерения временной разности температур термопарой № 1 группы I, если $\theta = 2$ град, $t = 30^\circ \text{C}$, $\sigma_y = 0,1$ мкв, $\sigma_{y(t)} = 2,3$ мкв ($\sigma_t = 0,05$ град), $\beta = 37$ мкв/град, $C = 0,04$ мкв/град².

Из (14) получаем

$$\delta_{\text{пр}} = 2 \sqrt{300 \cdot 10^{-8} + 1,8 \cdot 10^{-8}} = 0,35\%$$

Если при прочих равных условиях градуировка термопары производилась грубо ($\sigma_{y(t)} = 23$ мкв, $\sigma_t = 0,5$ град), то

$$\delta_{\text{пр}} = 2 \sqrt{300 \cdot 10^{-8} + 180 \cdot 10^{-8}} = 0,44\%$$

Наконец, если $\phi = 10$ град, то для обоих рассмотренных случаев соответственно получим при $\sigma_{y(t)} = 2,3$ мкв

$$\delta_{\text{пр}} = 2\sqrt{12 \cdot 10^{-8} + 1,8 \cdot 10^{-8}} = 0,07\%,$$

при $\sigma_{y(t)} = 23$ мкв

$$\delta_{\text{пр}} = 2\sqrt{12 \cdot 10^{-8} + 180 \cdot 10^{-8}} = 0,28\%.$$

Таким образом, второе слагаемое подкоренного выражения в (14) играет существенную роль, если градуировка выполнена грубо.

В соответствии с (11) и (4), при $\sigma_{y(t)} = 2,3$ мкв, $\phi = \Delta t = 2$ град измерение первым методом дает

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{2\sigma_{\Delta t}}{\Delta t} = 2\sqrt{\left(\frac{1,4 \cdot 0,05}{2}\right)^2} = 7\%.$$

Следовательно, при измерении временной разности температур следует применять второй метод.

Пространственные разности температур

При использовании второго метода для измерения пространственной разности температур двумя термоприемниками с практически одинаковыми значениями β вместо (3) необходимо записать

$$\phi = \frac{y_{211}(t_2) - y_{11}(t_1)}{\beta}, \quad (15)$$

где y_{211} — показания термопары № 2 при температуре t_2 , а y_{11} — показания термопары № 1 при температуре t_1 ($t_2 > t_1$). В пределах погрешности градуирования положение градуировочных кривых не обязательно одинаково для обоих термоприемников, поэтому из (15) и (10) следует, что

$$\sigma_{\phi} \approx \sqrt{\sigma_{t_1}^2 + \sigma_{t_2}^2} = \sigma_{\Delta t},$$

т. е. погрешность измерения в данном случае такая же, как и при первом способе. Если два термоприемника отобраны не очень тщательно (в смысле совпадения чувствительностей), то применение второго способа вообще невозможно.

При измерении пространственных разностей температуры широкое распространение получили дифференциальные термоприемники. Рассмотрим для примера, с какой точностью можно измерить с помощью медь-константановой термопары пространственную разность температур

$$\phi = \frac{\Delta y}{\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\bar{t}}}, \quad (16)$$

где Δy — в данном случае т. э. д. с., генерируемая дифференциальной термопарой; $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\bar{t}} = \beta$ — чувствительность дифференциальной термопары при средней температуре \bar{t} .

Чувствительность β дифференциальной термопары может быть определена с высокой точностью. Так, на основании градуировки восьми термопар (в табл. 2 приведены результаты лишь для трех термопар из восьми каждой серии), электроды которых изготавливались из константана одной бухты, то следует, что, взяв тот же константан для изготовления дифференциальных термопар, необходимо принять $\sigma_{\beta} = 0,03$ мкв/град, т. е. на порядок больше, чем при измерении временной разности, где использовалась градуировка для одной термопары.

Чтобы оценить случайную погрешность измерения θ , пользуясь формулой (16), необходимо знать не только σ_{β} , но и погрешность измерения Δy .

При измерении медь-константановыми термопарами основной причиной появления большой погрешности $\sigma_{\Delta y}$ является неоднородность константанового электрода то, что он, начиная от термостата и кончая сосудом со льдом, проходит через области больших градиентов.

В большинстве случаев при измерении дифференциальными термопарами константановый электрод можно расположить так, чтобы градиенты температуры вдоль его не превышали отношения θ к длине электрода, так как чем меньше измеряемая разность θ , тем меньше случайная погрешность $\sigma_{\Delta y}$. Эта погрешность должна быть минимальной, если температуры спаев и электродов одинаковы. С целью определения минимальной погрешности $\sigma_{\Delta y}$, были проведены следующие опыты: спай дифференциальных термопар устанавливался рядом ($\theta = 0$), а затем вместе с константановыми термопарами различной длины (1, 10 и 120 см) помещались в термостат. Здесь же находились спай дифференциальных термопар, константановые электроды которых от первого спаю выходили из термостата, проходили через сосуд Дьюара со льдом и возвращались в термостат ко второму спаю. В последнем случае, как и при измерении абсолютной температуры, оказалось, что в интервале температур $20-80^{\circ}\text{C}$ $\sigma_{\Delta y} = 1-2$ мкв, а в интервале от -180 до $+20^{\circ}\text{C}$ $\sigma_{\Delta y} = 2-3$ мкв. Для термопар, константановые электроды которых целиком находятся в термостате, в исследованном интервале температур независимо от длины электрода $\sigma_{\Delta y} = 0,1-0,2$ мкв, т. е. на порядок меньше. Когда изменяется $\theta > 0$, то $\sigma_{\Delta y}$ тоже возрастает. Чтобы изучить влияние θ на $\sigma_{\Delta y}$, необходимо создать специальную аппаратуру для градуировки дифференциальных термопар на различных температурных уровнях, что вряд ли целесообразно. При практических расчетах погрешности измерения θ можно, по-видимому, пользоваться минимальными значениями погрешности $\sigma_{\Delta y}$, имея в виду, что получаемые результаты несколько занижены. Таким образом,

при измерении пространственной разности температур дифференциальной термопарой, как и в случае временной разности имеем одну термопару. При этом, в отличие от измерения временной разности, для дифференциальной термопары σ_{β} приблизительно на порядок больше, а $\sigma_{\Delta y}$ того же порядка, что и σ_y (но на порядок меньше $\sigma_y(t)$).

Из (16) находим

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{2\sigma_{\phi}}{\phi} = 2 \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta y}}{\Delta y}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\beta}}{\beta}\right)^2}. \quad (17)$$

Отсюда для дифференциальной медь-константановой термопары ($C = 0,04$ мкв/град², $\beta = 37$ мкв/град, $\sigma_{\beta} = 0,03$ мкв/град, $\sigma_{\Delta y} = 0,2$ мкв) при $\phi = 2$ град получим

$$\delta_{\text{пр}} = 2 \sqrt{7,3 \cdot 10^{-6} + 0,7 \cdot 10^{-6}} = 0,56\%.$$

Погрешности измерения чувствительности $\bar{\beta}$ начинают играть существенную роль при достаточно больших значениях ϕ , т. е. при малых значениях первого слагаемого подкоренного выражения в (17).

Пространственно-временные разности

Рассмотрим пространственно-временные разности температур на примере измерения температуропроводности методом линейного разогрева пластины [6]. Пусть имеется бесконечная пластина толщиной $2R$. Если температуры t_1 ее поверхностей одинаковы и изменяются во времени строго линейно с постоянной скоростью $b = \phi_1/\Delta t_1$, а разность между температурой поверхности и температурой в центре пластины t_{11} в любой момент времени равна Δt , то температуропроводность

$$a = \frac{bR^2}{2\Delta t} = \frac{R^2}{2\Delta\tau}. \quad (18)$$

В формуле (18), используемой для измерения температуропроводности, величина

$$\Delta\tau = \frac{\Delta t \Delta t_1}{\phi_1} \quad (19)$$

называется временем запаздывания и равна промежутку времени, через который температура t_{11} в центре пластины принимает значение t_1 , которое было ранее на поверхности пластины. Как видно, доля общей погрешности σ_a , связанная с температурными измерениями, зависит только от погрешности $\sigma_{\Delta\tau}$.

* Пользоваться формулой вида (14) нельзя, так как равенство $\sigma_{\beta} = \frac{2C\sigma_y(t)}{\beta}$ справедливо только для одной термопары, погрешность градуировки которой $\sigma_y(t)$ известна.

Используем полученные ранее результаты (4), (14) и (17) для временных и пространственных разностей температур. Если, например, разность $\Delta t = t_1 - t_{11}$ измеряется двумя термомпарами (I и II), причем $\sigma_{tI} \approx \sigma_{tII} \approx \sigma_t$, то

$$\delta_{\Delta t} = 2 \sqrt{\frac{2\sigma_t^2}{(\Delta t)^2} + \frac{\sigma_{y1}^2}{(y_2 - y_1)_1^2} + \frac{4C_1^2 \sigma_{y(t)}^2}{\beta^4} + \left(\frac{\sigma_{\Delta \tau_1}}{\Delta \tau_1}\right)^2}. \quad (20)$$

Если же разность температур Δt измеряется дифференциальной термопарой, причем ее электроды и электроды термопары № 1 подобраны так, что характеристики β , C и $\sigma_{y(t)}$ одинаковы, то

$$\sigma_{\Delta t} = 2 \sqrt{\frac{\sigma_{\Delta y}^2}{(\Delta y)^2} + \frac{\sigma_y^2}{(y_2 - y_1)^2} + \frac{4C^2 \sigma_{y(t)}^2}{\beta^4} + \frac{\sigma_\beta^2}{\beta^2} + \frac{\sigma_{\Delta \tau_1}^2}{(\Delta \tau_1)^2}}. \quad (21)$$

Из сравнения (21) с (14) и (17) видно, что погрешности измерения пространственно-временной разности температур всегда больше, чем погрешности измерения пространственной, а тем более временной разности.

Таким образом, выражения (4), (14), (17), (20) и (21) позволяют оценить случайные погрешности измерения разностей температур при анализе результатов измерения теплофизических свойств веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э р г а р д т Н. Н. Воспроизведение и передача с помощью термопар температурной шкалы в области 300—1063°С. Труды институтов Комитета, вып. 51 (111), Стандартгиз, 1961.
2. Поверочные схемы. Изд-во стандартов, 1965.
3. С м и р н о в Н. В., Б е л у г и н Д. А. Теория вероятностей и математическая статистика в приложении к геодезии. «Недра», 1969.
4. К и р и ч е н к о Ю. А., О л е й н и к Б. Н., Ч а д о в и ч Т. З. Полиметилметакрилат — образцовое вещество для теплофизических измерений. Труды институтов Комитета, вып. 84 (144), Изд-во стандартов, 1966.
5. Л ю с т е р н и к В. Е. Воспроизводимость градуировки платинородий-платиновой термопары в широком интервале температур. «Теплофизика высоких температур», 1963, т. I, № 1.
6. О с и п о в а В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена, «Энергия», 1969.

Поступила в редакцию
21.11. 1970 г.

О ПОПРАВКЕ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕПЛООБМЕННОГО ГАЗА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При измерении низкотемпературной теплоемкости сыпучих веществ для ускорения выравнивания температуры применяются металлические перегородки или воздух внутри контейнера заменяется теплопроводным газом (гелием или водородом). Часто применяют оба способа одновременно.

Применение гелия или водорода объясняется тем, что эти газы, обладающие хорошей теплопроводностью, конденсируются только при очень низких температурах. Наличие металлических перегородок в одинаковой мере увеличивает теплоемкость как пустого, так и наполненного веществом контейнера и не является источником дополнительных погрешностей.

При вводе теплообменного газа в пустой и в наполненный веществом контейнер при одинаковых давлениях в точных калориметрических измерениях приходится вводить поправки на теплоемкость в связи с различным количеством газа в этих двух случаях. Используя уравнение Менделеева—Клапейрона [1] для поправки ΔC_v , получим

$$\Delta C_v = C_{v_1} - C_{v_2} = c_v \frac{PV_k k \mu}{RT_0}, \quad (1)$$

где c_v — удельная изохорная теплоемкость теплообменного газа; C_{v_1} и C_{v_2} — изохорная теплоемкость теплообменного газа соответственно для градуировочного опыта и опыта с контейнером, наполненным веществом; P — давление теплообменного газа при температуре наполнения T_0 ; V_k — внутренний объем контейнера; V_n — объем, занимаемый веществом; $k = \frac{V_n}{V_k}$ — степень наполнения контейнера веществом; μ — молекулярный вес газа; R — универсальная газовая постоянная.

Степень наполнения k может изменяться в интервале $0 < k < 1$ (предельные значения k соответствуют случаям пустого калориметра и сплошного образца). Следовательно, поправка ΔC_v , вводимая на теплоемкость исследуемого вещества, всегда положительна. При данной конструкции калориметра и заданном оптимальном значении давления наполнения P она будет тем меньше, чем меньше степень засыпки, но уменьшение k приводит к уменьшению количества вещества, что весьма нежелательно.

Расчет по формуле (1) показывает, что поправка на теплоемкость теплообменного газа (гелия) в условиях *, когда $V_k \cong = 55 \text{ см}^3$, $P = 30 \text{ мм рт. ст.}$, $T_0 = 293^\circ \text{ К}$ и $k = 0,5$, пренебрежимо мала ($\sim 6 \cdot 10^{-4}\%$ от теплоемкости корунда), но при температуре 10° К возрастает до 5%.

Эксперимент следует проводить таким образом, чтобы поправка при любой температуре равнялась нулю. Как видно из выражения (1), этого можно добиться, если в экспериментах с пустым и наполненным контейнером вводить теплообменный газ не при одинаковых (1-й метод), а при различных давлениях (2-й метод) с таким расчетом, чтобы при любой температуре T соблюдалось условие

$$C_v(T) = C_{v_2}(T), \quad (2)$$

или

$$c_v(T) \frac{P_2 V_k k}{RT_0} = c_v(T) \frac{P_2' V_k (1-k) \mu}{RT_0},$$

т. е.

$$P_2' = \frac{P_2}{1-k}, \quad (3)$$

где P_2' и P_2 — давление теплообменного газа, под которым наполняется соответственно пустой контейнер и контейнер с веществом.

Из уравнения (3) видно, что так как $0 < k < 1$, то $P_2' > P_2$.

В таблице приведены результаты сравнения этих методов. При использовании второго метода балластная теплоемкость C_v для случая газонаполненного контейнера с веществом увели-

Измеряемый параметр	1-й метод введения теплообменного газа в контейнер		2-й метод введения теплообменного газа в контейнер	
	без вещества	с веществом	без вещества	с веществом
Давление газа, при котором наполняется контейнер	P_1	P_1	$P_2 = P_1$	$P_2' = \frac{P_2}{1-k}$
Теплоемкость всей калориметрической системы	W_1	W_2	W_1	W_2
Теплоемкость газа	C_v	$C_v(1-k)$	C_v	C_v
Относительная теплоемкость газа	$\frac{C_v}{W_1}$	$\frac{C_v(1-k)}{W_2}$	$\frac{C_v}{W_1}$	$\frac{C_v}{W_2}$
Поправка на теплоемкость газа	$C_v k$	$C_v k$	0	0

* См. стр. 142.

чивается в $\frac{1}{1-k}$ раза по сравнению с первым (в связи с увеличением давления в $\frac{1}{1-k}$ раза). Тем самым поправка на теплоемкость теплообменного газа сводится к нулю.

Наполнение контейнера газом можно осуществлять прямо, устанавливая нужные давления наполнения, или же косвенно, с помощью тарированных объемов. В обоих случаях должны быть предусмотрены откачка воздуха из контейнера и наполнение его газом под давлением P_2 (в случае градуировочного опыта) и $P_2' = \frac{P_2}{1-k}$ (при опыте с веществом).

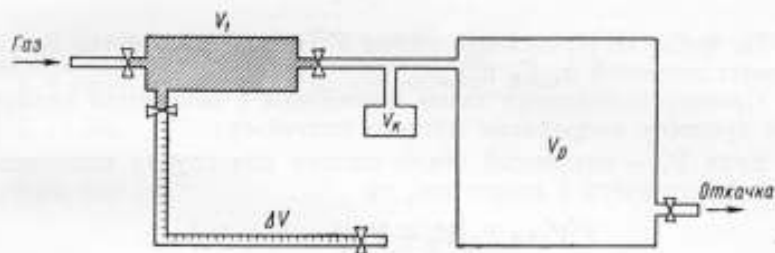


Схема тарированных объемов.

Давление газа P_2 , при котором наполняется пустой контейнер, должно быть оптимальным, т. е. обеспечивать большой коэффициент теплопроводности и небольшую балластную теплоемкость газа. При обычных давлениях теплопроводность газов не меняется, при высоких она возрастает и при очень низких уменьшается. Для теплообменного гелия оптимальное значение давления $P_2 \cong \cong 30$ мм рт. ст. [21]. При $k = 0,5$ значение $P_2' = 60$ мм рт. ст.

При прямом наполнении контейнера газом устанавливать нужное давление сложно, его можно увеличивать только постепенно, так как в случае превышения допустимого значения, когда нет возможности выпустить лишний газ, процесс наполнения надо начинать сначала (произвести откачку).

Наполнение контейнера газом происходит сравнительно легко по схеме тарированных объемов (см. рисунок). К объему V_1 (начальный объем сжатия при наполнении пустого калориметра) последовательно присоединен объем калориметра V_k и резервуара расширения V_p . Вся система откачивается и объем V_1 , уже отделенный зажимом от V_k и V_p , наполняется газом под небольшим избыточным давлением P_1 .

При прямом наполнении давление P_1 технически легче измерить, чем небольшие абсолютные давления (10—100 мм рт. ст.). Кроме того, легко достигнуть заданного значения P_1 вследствие удобного регулирования (как добавлением новой порции газа,

так и его отбором). После получения пужного давления объемы V_k и V_p соединяются с объемом V_1 (снимается зажим).

Согласно закону Бойля—Мариотта, для данной массы газа

$$P_1 V_1 = P_2 (V_p + V_k + V_1),$$

отсюда

$$V_1 = \frac{P_2 (V_p + V_k)}{P_1 - P_2}.$$

Обозначив степень расширения газа $\frac{P_2}{P_1} \equiv n$, получим

$$V_1 = \frac{n (V_p + V_k)}{1 - n}. \quad (4)$$

По формуле (4) нужный объем V_1 можно рассчитать для заданных значений n , V_p и V_k .

Процесс наполнения газом контейнера с веществом аналогичен процессу наполнения пустого контейнера.

Если V'_1 — начальный объем сжатия для случая наполнения газом контейнера с веществом, то

$$P'_1 V'_1 = P'_2 [V_p + V_k (1 - k) + V_1].$$

Отсюда, с учетом (3), имеем

$$V'_1 = \frac{P_1 n [V_p + V_k (1 - k)]}{P'_1 (1 - k) + P_1 n}. \quad (5)$$

В уравнении (5) начальные давления сжатия P_1 и P'_1 для удобства можно взять равными. Тогда

$$V'_1 = \frac{n [V_p + V_k (1 - k)]}{1 - k - n}, \quad (6)$$

следовательно

$$\Delta V = V'_1 - V_1 = \frac{nk (nV_k + V_p)}{(1 - n) (1 - k - n)}. \quad (7)$$

При $k = 0$ уравнение (6) переходит в (4) и соответственно $\Delta V = 0$. Из уравнений (4), (6) и (7), пренебрегая величиной V_k (так как $V_p \gg V_k$), можно получить приближенные зависимости

$$V_1 = \frac{nV_p}{1 - n}, \quad (4')$$

$$V'_1 = \frac{nV_p}{1 - k - n}, \quad (6')$$

$$\Delta V = \frac{nkV_p}{(1 - n) (1 - k - n)}. \quad (7')$$

При заданных значениях n , V_p , V_k и k легко рассчитать V_1 и ΔV по формулам (4) и (7) или (4') и (7'). Для удобства в начальный

объем сжатия можно включить тарированный по объему вакуумный шланг с зажимом.

Например, пустой контейнер требуется наполнить гелием под давлением 30 мм рт. ст. ($\sim 0,04$ атм), а контейнер с веществом — под таким давлением P_2 , чтобы при калориметрических измерениях не вводить поправку на теплоемкость газа. Для этого по формулам (4) и (6) нужно рассчитать объемы V_1 и ΔV в условиях *, когда $V_k = 55$ см³, $V_p = 5000$ см³, $k = 0,5$ и $P_1 = P_1' = 1$ атм. После соответствующих вычислений получим $V_1 = 210$ см³ и $\Delta V = 226$ см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цедерберг Н. В., Попов В. Н., Морозова И. А. Теплофизические свойства гелия, Госэнергоиздат, 1961.
2. Кеезом В., Гелий. Гос. изд. ин. лит., 1949.

Поступила в редакцию
26.XII.1969 г.

* См. стр. 142.

**ВЛИЯНИЕ БОКОВОГО ТЕПЛОБМЕНА
НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ПЛАСТИНЫ
МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОГО РАЗОГРЕВА**

При измерении температуропроводности пластины методом линейного разогрева ее плоских поверхностей со скоростью b одним из основных источников методической погрешности является теплообмен боковой поверхности с окружающей средой. Чтобы рассчитать эту погрешность, рассмотрим температурное поле плоского диска толщиной $2l$ и радиусом R .

Расположим центр цилиндрической системы координат в центре диска и введем следующие обозначения: $t(x, r)$ — температура в точке (x, r) ; $\theta(x, r)$ — температура в точке (x, r) , отсчитываемая от значения температуры плоских поверхностей $t(l, r) = t(-l, r)$

$$\theta_{\max} = t(0, 0) - t(l, 0); \quad (1)$$

$$\Delta T = t(0, R) - t(0, 0). \quad (2)$$

Кроме того, зададимся видом распределения температуры на боковой поверхности диска

$$\theta(x, r)|_{r=R} = A + Bx + Cx^2. \quad (3)$$

Расчет температурного поля диска сводится к решению уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial^2 \theta(x, r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta(x, r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta(x, r)}{\partial x^2} = \frac{b}{a} \quad (4)$$

при граничных условиях

$$\theta(x, r)|_{x=\pm l} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta(x, r)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta(x, r)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad (7)$$

$$\theta(x, r)|_{r=R} = (\theta_{\max} + \Delta T) \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right). \quad (8)$$

Постоянные коэффициенты в выражении (3) определены из условий (5), (6) и уравнения

$$\theta(0, R) = \Delta T + \theta_{\max}.$$

Температурное поле пластины может быть найдено методом Галеркина—Канторовича [1]. Для этого введем функцию, определяемую из выражения

$$\theta(x, r) = \theta_1(x, r) + (\theta_{\max} + \Delta T) \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) \quad (9)$$

и имеющую нулевые граничные условия

$$\begin{aligned} \theta_1(x, r)|_{x=\pm l} = 0; \quad \theta_1(x, r)|_{r=R} = 0; \quad \frac{\partial \theta_1(x, r)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \\ \frac{\partial \theta_1(x, r)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (9) удовлетворяет уравнению (4) и условиям (5)—(8), а функция $\theta_1(x, r)$ — уравнению теплопроводности

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \theta_1(x, r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta_1(x, r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta_1(x, r)}{\partial x^2} = \\ = \frac{b}{a} + \frac{2}{l^2} (\theta_{\max} + \Delta T) \end{aligned} \quad (11)$$

и граничным условиям (10).

Общее решение уравнения (11) представим в виде

$$\theta_1(x, r) = u(r) \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right).$$

Применив метод Галеркина—Канторовича для определения $\theta_1(x, r)$ и возвращаясь к функции $\theta(x, r)$ посредством (9), получим решение первоначально поставленной задачи

$$\begin{aligned} \theta(x, r) = \left(\frac{bl^2}{2a} + \theta_{\max} + \Delta T\right) \left[\frac{I_0\left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{r}{l}\right) - 1}{I_0\left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{R}{l}\right) - 1} \right] \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) + \\ + (\theta_{\max} + \Delta T) \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right), \end{aligned} \quad (12)$$

где I_0 — функция Бесселя нулевого порядка 1 рода от мнимого аргумента.

Решая уравнение (12) относительно температуропроводности с учетом (1), получим

$$\begin{aligned} a = - \frac{bl^2}{2\theta_{\max}} \left[1 + \frac{\Delta T}{\theta_{\max}} \cdot \frac{1}{I_0\left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{R}{l}\right) - 1} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\Delta T}{\theta_{\max}} \cdot \frac{1}{I_0\left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{R}{l}\right) - 1} \right)^2 + \dots \right], \end{aligned}$$

или окончательно

$$a = -\frac{b l^2}{2\theta_{\max}}(1 + \delta),$$

где $\delta = \frac{\Delta T}{\theta_{\max}} \cdot \frac{1}{I_0 \left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{R}{l} \right) - 1}$ — поправка на боковой теплообмен; выражение $\left(\frac{\Delta T}{\theta_{\max}} \cdot \frac{1}{I_0 \left(\sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{R}{l} \right) - 1} \right)^2$ может служить для оценки точности поправки.

Следует отметить, что для определения разности температур ΔT , входящей в выражение для поправки δ , необходимо в эксперименте измерять температуру в точке $(0, R)$. Полученная поправка отличается от представленных в работах [2, 3] своей структурой, что связано с различием граничных условий. Граничное условие на боковой поверхности записано в виде выражения (8) — параболического распределения температур на поверхности $r = R$ с минимумом на оси $x = 0$. При этом влияние теплообмена боковой поверхности на распределение температур по оси x будет наибольшим в точке $(0, 0)$ и равным нулю в точках $(l, 0)$ и $(-l, 0)$, поскольку на поверхностях пластины l и $-l$ с помощью систем автоматического регулирования поддерживается линейное возрастание температуры во времени и равенство температур $t(l, r)$ и $t(-l, r)$. Таким образом, снижение температуры в центре образца за счет бокового теплообмена ведет к увеличению измеряемой разности θ_{\max} и, следовательно, к занижению значений температуропроводности. Это искажение устраняется введением положительной поправки δ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Канторович Л. В., Крылов В. И. Приближенные методы высшего анализа. Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1950.
2. Курепин В. В. Учет бокового теплообмена при испытаниях образцов в форме ограниченного цилиндра. Сб. «Тепло- и массоперенос», т. 7, Минск, 1968.
3. Платунов Е. С. Теория, методы и приборы теплофизических измерений в режиме монотонного изменения температуры. Автореферат диссертации. Ленинградский институт точной механики и оптики, 1968.

Поступила в редакцию
27.IV.1970 г.

IV. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 535.214.4 : 533.5

Ю. А. ЧИСТЯКОВ

ВНИИМ

ТЕОРИЯ ОДНОПЛАСТИНЧАТОГО РАДИОМЕТРА В СИЛЬНО РАЗРЕЖЕННОМ ГАЗЕ

В газодинамике под термином «сильно разреженный газ» понимают такой, в котором длина свободного пробега молекул l намного больше характерного линейного размера тела L и, следовательно, число Кнудсена $K_n = \frac{l}{L} \gg 1$ [1].

Кинетическая теория сильно разреженного газа, развитая Кнудсенем [1], получила полное экспериментальное подтверждение. Кнудсен доказал правильность своих теоретических положений экспериментами по молекулярному течению газа в трубах, по термодиффузии, а также работами с двухпластинчатым радиометром (абсолютным манометром).

Целью настоящей работы было получение аналитического выражения для радиометрической силы, действующей на однопластинчатый радиометр в сильно разреженном газе, с учетом молекулярного взаимодействия газа с твердой стенкой.

Основным элементом однопластинчатого радиометра является пластинка (крылышко), одна сторона которой подвергается воздействию лучистого потока, в результате чего возникает разность температур между облучаемой и затененной поверхностями. Взаимодействием газа с различно нагретыми поверхностями пластинки и определяется действующая на нее радиометрическая сила.

Особенность области сильно разреженного газа заключается в том, что здесь можно пренебречь столкновениями молекул друг с другом. Тогда интеграл столкновений в уравнении Больцмана обращается в нуль и распределение молекул газа по скоростям описывается функцией распределения Максвелла.

Рассмотрим поведение сильно разреженного газа вблизи твердой стенки. Так как на периферии состояние газа описывается функцией распределения Максвелла и столкновениями молекул друг с другом вблизи стенки можно пренебречь, то и распределение падающих на стенку молекул должно подчиняться распределению Максвелла с макроскопическими параметрами невозмущенного газа.

Рассмотрим две близкие по существу схемы, с помощью которых можно описать взаимодействие молекул газа со стенкой.

Схема Кнудсена [1]

Молекулы, падающие на стенку, отражаются от нее диффузно и распределение их по скоростям описывается законом Максвелла. Однако отраженные молекулы могут не полностью принимать энергию, соответствующую температуре стенки. Количественной характеристикой этого энергообмена является коэффициент аккомодации энергии

$$\alpha = \frac{E_{\text{пад}} - E_{\text{отр}}}{E_{\text{пад}} - E_{\text{ст}}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{пад}}$ и $E_{\text{отр}}$ — соответственно энергия падающих и отраженных молекул; $E_{\text{ст}}$ — энергия молекул, соответствующая температуре стенки.

Коэффициент аккомодации можно выразить через температуру, т. е.

$$\alpha = \frac{T_{\text{пад}} - T_{\text{отр}}}{T_{\text{пад}} - T_{\text{ст}}}. \quad (2)$$

При полной аккомодации ($\alpha = 1$) $E_{\text{отр}} = E_{\text{ст}}$, $T_{\text{отр}} = T_{\text{ст}}$, а при ее отсутствии ($\alpha = 0$) $E_{\text{отр}} = E_{\text{пад}}$, $T_{\text{отр}} = T_{\text{пад}}$.

Схема Максвелла—Смолуховского [2]

Молекулы, падающие на стенку, частично отражаются зеркально, а частично диффузно, причем диффузно отраженные молекулы полностью аккомодируют, т. е. принимают температуру стенки. В связи с этим вводится коэффициент диффузного отражения g , определяющий среднюю долю диффузно отраженных молекул от всех падающих на стенку.

Используя обе указанные схемы, вычислим силу, действующую на единицу площади твердой стенки со стороны разреженного газа. Прежде всего найдем импульс, переносимый в единицу времени на единицу площади стенки падающими молекулами. Введем декартову систему координат x, y, z , где оси x и z лежат в плоскости стенки, а ось y перпендикулярна стенке и направлена в сторону газа. Обозначим скорость движения молекул вдоль осей x, y, z соответственно u, v, w .

Число молекул в единице объема с количеством движения mv в направлении $-y$ равно $nfd\omega$, где $d\omega = dudvd\omega$ — элемент пространства скоростей, f — функция распределения молекул по скоростям Максвелла, n — концентрация (число молекул в единице объема). В единицу времени на единицу поверхности поступает количество молекул, заключенное в цилиндре, площадь основания которого равна единице, а высота — v , т. е. равное

$vnfdw$. Суммарное количество движения, переносимое всеми падающими молекулами в единицу времени на единицу поверхности (сила, действующая на единицу площади стенки), равно

$$F_1 = mn \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f du dv dw, \quad (3)$$

где

$$f = \left(\frac{3}{2\pi\bar{c}^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2\bar{c}^2}(u^2 + v^2 + w^2)} \quad (4)$$

(\bar{c}^2 — квадрат среднеквадратической скорости движения молекул). Подставив выражение (4) в (3) и произведя интегрирование [2], получим

$$F_1 = \frac{1}{6} mn\bar{c}^2. \quad (5)$$

Подставив в уравнение (5) известное из кинетической теории соотношение

$$\frac{1}{3} \bar{c}^2 = RT = \frac{k}{m} T, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная, отнесенная к единице массы газа; k — постоянная Больцмана, получим окончательное выражение для силы, действующей на единицу площади твердой стенки со стороны падающих молекул

$$F_1 = \frac{n}{2} kT^*, \quad (7)$$

где T — температура газа на периферии.

Найдем силу, с которой действуют на стенку отраженные от нее молекулы. Согласно схеме Киндсена, все молекулы отражаются от стенки диффузно, и поток их можно рассматривать как течение некоторого фиктивного максвелловского газа с параметрами $T_{отр}$ и $n_{отр}$, находящегося по другую сторону границы газ—твердая стенка.

Тогда для F_2 получим выражение, аналогичное (7), т. е.

$$F_2 = \frac{n_{отр}}{2} kT_{отр}. \quad (8)$$

* Здесь и в дальнейшем опускаем индекс «пад» при температуре, так как, согласно изложенному, в сильно разреженном газе макроскопические параметры, характеризующие поток падающих на стенку молекул, равны соответствующим параметрам газа на периферии.

Найдем связь между концентрациями падающих и отраженных молекул. Общее число молекул, падающих на единицу площади стенки в единицу времени, равно

$$N_{\text{пад}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} v n f \, du \, dv \, dw = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} v n \left(\frac{3}{2\pi c^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2c^2} (u^2 + v^2 + w^2)} \, du \, dv \, dw. \quad (9)$$

Произведя интегрирование [2] и используя уравнение (6), получим

$$N_{\text{пад}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi}}. \quad (10)$$

Аналогично вычислим число молекул, отраженных от стенки

$$N_{\text{отр}} = n_{\text{отр}} \sqrt{\frac{RT_{\text{отр}}}{2\pi}}. \quad (11)$$

Так как очевидно, что $N_{\text{пад}} = N_{\text{отр}}$, то связь между концентрацией падающих и отраженных молекул

$$n_{\text{отр}} = n \sqrt{\frac{T}{T_{\text{отр}}}}. \quad (12)$$

Подставив уравнение (12) в уравнение (8), получим

$$F_2 = \frac{n}{2} k T_{\text{отр}} \sqrt{\frac{T}{T_{\text{отр}}}} = \frac{n}{2} k T \sqrt{\frac{T_{\text{отр}}}{T}}. \quad (13)$$

Результирующая сила, действующая на стенку за счет падающих и отраженных молекул, равна

$$F = F_1 + F_2 = \frac{n}{2} k T + \frac{n}{2} k T \sqrt{\frac{T_{\text{отр}}}{T}}. \quad (14)$$

Используя уравнение (2) и приняв $T_{\text{пад}} = T$, уравнение (14) можно выразить через коэффициент аккомодации

$$F = \frac{n}{2} k T \left[1 + \sqrt{\frac{T - \alpha(T - T_{\text{ст}})}{T}} \right]. \quad (15)$$

Рассмотрим пластинку радиометра. В результате воздействия лучистого потока облучаемая сторона пластинки приобретает некоторую температуру $T_{\text{ст}_1}$, большую, чем температура $T_{\text{ст}_2}$ затененной стороны. Сила, действующая на единицу площади облучаемой поверхности, согласно уравнению (15), равна

$$F_{\text{ст}_1} = \frac{n}{2} k T \left[1 + \sqrt{\frac{T - \alpha(T - T_{\text{ст}_1})}{T}} \right]. \quad (16)$$

Аналогично для силы, действующей на единицу площади затененной поверхности, получим

$$F_{\text{ст}_2} = \frac{n}{2} kT \left[1 + \sqrt{\frac{T - \alpha(T - T_{\text{ст}_2})}{T}} \right]. \quad (17)$$

Используя уравнения (16) и (17), получим выражения для результирующей силы, действующей на единицу площади крылышка однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе

$$F_{\text{рад}} = F_{\text{ст}_1} - F_{\text{ст}_2} = \frac{P}{2} \sqrt{\frac{T - \alpha(T - T_{\text{ст}_2})}{T}} \times \\ \times \left[\sqrt{1 - \frac{\alpha \Delta T}{T - \alpha(T - T_{\text{ст}_2})}} - 1 \right]; \quad (18)$$

где P — давление газа в сосуде радиометра ($P = nkT$). Для однопластинчатого радиометра всегда справедливо неравенство

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{ст}_2}} \ll 1 \quad (\Delta T = T_{\text{ст}_1} - T_{\text{ст}_2})$$

из которого после несложных алгебраических преобразований получим

$$\frac{\alpha \Delta T}{T - \alpha(T + T_{\text{ст}_2})} \ll 1.$$

Используя известное равенство

$$\sqrt{1 + \gamma} \approx 1 + \frac{1}{2} \gamma \quad (19)$$

при $\gamma \ll 1$ и упростив формулу (18), получим окончательное выражение для радиометрической силы, вычисленной по схеме Кнудсена

$$F_{\text{рад}} = \frac{\alpha}{4} P \Delta T \frac{1}{\sqrt{T [T + \alpha(T_{\text{ст}_2} - T)]}}. \quad (20)$$

Заметим, что при полной аккомодации ($\alpha = 1$) и при $T \approx T_{\text{ст}_2}$ формула (20) переходит в формулу Кнудсена для двухпластинчатого радиометра [1]

$$F_{\text{рад}} = P \frac{\Delta T}{4T}. \quad (21)$$

Теперь вычислим радиометрическую силу $F_{\text{рад}}$ по схеме Максвелла—Смолуховского. Согласно этой схеме, силу F , действующую на твердую стенку со стороны газа, можно представить как сумму трех сил: обусловленной падающим на стенку молекулами F_1 , а также сил, обусловленных молекулами, отраженными от стенки диффузно F_2 и зеркально F_3 , т. е.

$$F = F_1 + F_2 + F_3. \quad (22)$$

Сила F_1 определяется формулой (7). Для нахождения сил F_2 и F_3 необходимо выразить концентрации молекул, отраженных от стенки диффузно n_d и зеркально n_z , через концентрацию молекул газа на периферии. Нетрудно показать, что так же, как при выводе уравнения (11)

$$N_d = n_d \sqrt{\frac{RT_{cr}}{2\pi}}. \quad (23)$$

Согласно определению коэффициента диффузности отражения

$$g = \frac{N_d}{N_{пад}}. \quad (24)$$

Подставив уравнения (11) и (23) в уравнение (24), получим

$$n_d = ng \sqrt{\frac{T}{T_{cr}}}. \quad (25)$$

Число молекул, зеркально отраженных от стенки, равно

$$N_z = n_z \sqrt{\frac{RT}{2\pi}}. \quad (26)$$

Очевидно, что

$$N_z = (1 - g) N. \quad (27)$$

Подставив уравнения (11) и (26) в уравнение (27), получим

$$n_z = (1 - g) n. \quad (28)$$

Таким образом, силы, действующие на стенку со стороны диффузно и зеркально отраженных молекул, равны соответственно

$$F_2 = \frac{n_d}{2} kT_{cr} = \frac{1}{2} nkTg \sqrt{\frac{T_{cr}}{T}} \quad (29)$$

и

$$F_3 = \frac{n_z}{2} kT = \frac{1}{2} n(1 - g) kT. \quad (30)$$

Следовательно, результирующая сила, действующая на твердую стенку в сильно разреженном газе, будет

$$\begin{aligned} F = F_1 + F_2 + F_3 &= \frac{1}{2} nkT + \frac{1}{2} ngkT \sqrt{\frac{T_{cr}}{T}} + \frac{1}{2} n(1 - g) kT = \\ &= \frac{1}{2} nkT \left[2 + g \left(\sqrt{\frac{T_{cr}}{T}} - 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Рассмотрим крылышко радиометра. Согласно уравнению (31), силы, действующие на единицу площади облученной и затемненной поверхности крылышка, равны соответственно

$$F_{cr1} = \frac{1}{2} nkT \left[2 + g \left(\sqrt{\frac{T_{cr1}}{T}} - 1 \right) \right] \quad (32)$$

и

$$F_{\text{ст}_2} = \frac{1}{2} nkT \left[2 + g \left(\sqrt{\frac{T_{\text{ст}_2}}{T}} - 1 \right) \right]. \quad (33)$$

Следовательно, результирующая сила, действующая на единицу площади крылышка радиометра в сильно разреженном газе, будет

$$\begin{aligned} F_{\text{рад}} = F_{\text{ст}_1} - F_{\text{ст}_2} &= \frac{1}{2} nkTg \sqrt{\frac{T_{\text{ст}_2}}{T}} \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta T}{T_{\text{ст}_2}}} - 1 \right) = \\ &= \frac{1}{2} P g \sqrt{\frac{T_{\text{ст}_2}}{T}} \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta T}{T_{\text{ст}_2}}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь как и ранее, использовано обозначение $\Delta T = T_{\text{ст}_1} - T_{\text{ст}_2}$. Замечая, что $\frac{\Delta T}{T_{\text{ст}_2}} \ll 1$ и используя соотношение (19), упростим выражение (34). Тогда получим

$$F_{\text{рад}} = \frac{1}{4} gP \frac{\Delta T}{\sqrt{TT_{\text{ст}_2}}}. \quad (35)$$

При полном диффузном отражении ($g = 1$), что соответствует $\alpha = 1$ по схеме Кнудсена, формулы (20) и (35) сводятся к выражению

$$F_{\text{рад}} = \frac{1}{4} P \frac{\Delta T}{\sqrt{TT_{\text{ст}_2}}}, \quad (36)$$

т. е. обе схемы смыкаются.

Таким образом, получены выражения (20) и (35) для радиометрической силы, действующей на единицу площади крылышка однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе. Формула (20) соответствует взаимодействию молекул газа с твердой стенкой по схеме Кнудсена, а формула (35) — по схеме Максвелла—Смолуховского.

В заключение остановимся на связи между коэффициентами α и g . Сопоставляя формулы (20) и (35), получим

$$g = \alpha \sqrt{\frac{T_{\text{ст}_2}}{T + \alpha(T_{\text{ст}_2} - T)}}. \quad (37)$$

Нетрудно показать, что при $T_{\text{ст}_2} \geq T$ величина под корнем больше или равна единице. Следовательно, если температура стенки выше температуры газа в сосуде, то коэффициент диффузного отражения g всегда больше коэффициента аккомодации энергии α , что и соответствует экспериментальным данным [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнудсен М. The kinetic theory of gases. London, 1952.
2. Паттерсон Г. Н. Молекулярное течение газов. Физматгиз, 1960.

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КОРУНДА В ИНТЕРВАЛЕ
80—280° К

Корунд предложен в качестве образцового вещества при измерении теплоемкости в диапазоне температур 10—2000° К IV Конференцией по калориметрии, состоявшейся в США в 1948 г. Отечественные данные о его теплоемкости в низкотемпературном интервале (80—280° К) отсутствуют. В настоящей статье приведены результаты измерения этого параметра на калориметре ВНИИФТРИ типа УК-300, аналогичном калориметру П. Г. Стрелкова [1].

Исследовался корунд чистотой 99,97% в виде порошка с размерами зерен 0,5—1 мкм. Масса образца — 122,146 г. Объем контейнера — 55 см³, масса его — 40,62 г. Измерения велись методом непосредственного нагрева с периодическим вводом тепла. Для поддержания адиабатических условий применялась система автоматического регулирования, разработанная во ВНИИМ*. В качестве хладагента использовался жидкий азот. Проводились две серии опытов — при пустом и при наполненном веществом контейнере.

Формула расчета истинной теплоемкости имеет вид

$$\bar{C}_p(T) = \frac{C_2(T) - C_1(T)}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{Q_2 \tau_2}{\Delta T_2} - \frac{Q_1 \tau_1}{\Delta T_1} \right), \quad (1)$$

где $C_1(\bar{T})$ — тепловой эквивалент пустого контейнера; $C_2(\bar{T})$ — теплоемкость контейнера с веществом; Q_1 и Q_2 — подаваемая мощность разогрева соответственно пустого и наполненного веществом контейнера; τ_1 и τ_2 — время подачи мощности к пустому и наполненному веществом контейнеру; ΔT_1 и ΔT_2 — истинный подъем температуры в опытах с пустым и наполненным веществом контейнером; m — масса вещества.

В начальном периоде каждого опыта фиксировался собственный ход контейнера, затем подавалось дозированное количество тепла и после установления равновесия снова фиксировался ход контейнера.

Измеряемыми в каждом опыте величинами являлись мощность Q , время τ и подъем температуры $\Delta T = T_n - T_0$. Мощ-

* См. стр. 142.

ность измерялась потенциометрически (Р309), время — печатающим хронографом. Мощность нагрева была равна приблизительно 0,06 *вт* в опытах с пустым калориметром и 0,15 *вт* в опытах с корундом. Время включения нагревателя составляло 4—10 *мин.* Продолжительность главного периода в среднем была 30 *мин.* Начальная T_0 и конечная T_n температуры главного периода измерялись потенциометрически (Р308) платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-2А, градуированным во ВНИИФТРИ.

Экспериментально полученные значения теплового эквивалента $C_1(T)$ и теплоемкости контейнера с веществом $C_2(\bar{T})$ обрабатывались методом наименьших квадратов на ЭВМ. Значения $C_p(\bar{T})$ вычислялись по формуле (1) и также обрабатывались на ЭВМ.

Средняя температура каждого опыта определялась как среднеарифметическое начальной T_0 и конечной T_n температур главного периода.

Для определения истинного подъема температуры (обусловленного только введенным дозированным количеством тепла) в величину наблюдаемого подъема температур $\Delta T = T_n - T_0$ вводилась поправка на теплообмен δ . Для адиабатического калориметра она состоит из поправки на неадиабатичность δ_1 и поправки на ход δ_2 [2], т. е.

$$\delta = \delta_1 + \delta_2; \quad (2)$$

$$\delta_1 = k \sum_1^n (t_k^i - t_{об}^i); \quad (3)$$

$$\delta_2 = n \left(\frac{v_0 - v_n}{2} \right), \quad (4)$$

где k — константа охлаждения калориметра; $t_k^i - t_{об}^i$ — разность температур между контейнером и оболочкой в момент времени, соответствующий i -м отсчетам; n — число отсчетов главного периода; v_0, v_n — соответственно начальный и конечный ход контейнера.

Разность температур между адиабатической оболочкой и контейнером вызывает паразитные потоки тепла, обусловленные излучением, теплопроводностью остаточного газа и теплоотводом по проводам. Эта разность регистрировалась самописцем Н341.

Значение суммы $\sum_1^n (t_k^i - t_{об}^i)$ не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ *град·мин.*

С целью проверки соблюдения в наших условиях закона теплообмена Ньютона и оценки величины поправки δ_1 исследована константа охлаждения калориметра k . Во всем исследуемом диапазоне температур наблюдалась линейная зависимость хода от разности температур (0,1—2,0 *град*) между контейнером и оболочкой, что свидетельствует о соблюдении закона Ньютона. На рис. 1 эта зависимость показана при температуре контейнера 174° К.

Константа охлаждения, определенная с погрешностью порядка 20%, не превышает $5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ во всем диапазоне температур (давление $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$).

Рассчитанная по формуле (3) поправка на неадиабатичность составила $5 \cdot 10^{-6} \text{ град}$, т. е. $5 \cdot 10^{-4}\%$ от подъема температуры, и поэтому не учитывалась.

Поправка на ход составляла 1—2% от подъема температуры. Для оценки поправки на ход экспериментальные точки ходов

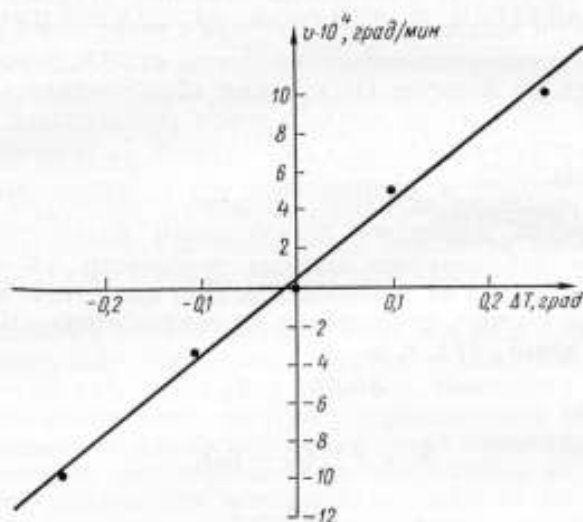


Рис. 1. График константы охлаждения контейнера.

начального и конечного периодов обрабатывались на ЭВМ методом наименьших квадратов. Среднеквадратическое отклонение от усредняющей прямой не превышало $1 \cdot 10^{-3} \text{ град}$.

Поправка на ход вычислялась из (4), а относительная среднеквадратическая погрешность ее определения — по формуле

$$\frac{\Delta \delta_2}{\delta_2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2}, \quad (5)$$

где Δn — погрешность числа отсчетов главного периода; Δv — погрешность хода.

При погрешности Δv , не превышающей $3 \cdot 10^{-5} \text{ град/мин}$, погрешности Δn , равной 6 мин, $\frac{\Delta \delta_2}{\delta_2} \approx 20\%$.

Различие между значением средней теплоемкости \bar{c}_p , отнесенной к температуре середины интервала $\frac{T_0 + T_n}{2} \equiv \bar{T}$, и истинным

ее значением $c_p(\bar{T})$ при температуре \bar{T} определяется [1] разностью

$$\bar{c}_p - c_p(\bar{T}) = \frac{d^2 c_p(\bar{T})}{dT^2} \cdot \frac{(\Delta T)^2}{24}. \quad (6)$$

Подъем температуры ΔT во всех опытах не превышал 2 град, так что эта поправка не превышала 0,01% и не учитывалась.

Поправка на теплоемкость теплообменного гелия была равна $1 \cdot 10^{-4}$ дж/град, т. е. составляла всего лишь $1 \cdot 10^{-3}\%$ от теплового значения калориметра и также не учитывалась. При оценке этой поправки объем газообразного гелия, заполняющего контейнер с образцом, принимался равным половине объема контейнера. Масса гелия при давлении 30 мм рт. ст. и комнатной температуре составила приблизительно 0,2 мг.

На основании формулы (1) среднеквадратическую относительную погрешность измерения истинной теплоемкости $\bar{c}_p(T)$ можно получить из выражения

$$\frac{\Delta c_p(\bar{T})}{c_p(\bar{T})} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_1}{C_2 - C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_2}{C_2 - C_1}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta c_p(\bar{T})$, Δm , ΔC_1 , ΔC_2 — абсолютные значения среднеквадратических погрешностей соответствующих величин.

Подставив в формулу (1) непосредственно измеряемые величины, получаем

$$\bar{c}_p(T) = \frac{1}{m} \left\{ \left[\frac{\left(\frac{U_{R_t}}{R_t} - \frac{U_{R_x}}{R_x}\right) U_{R_x} \frac{R_{дел}}{R_x} \tau}{\Delta T' - \delta_2} \right]_2 - \left[\frac{\left(\frac{U_{R_t}}{R_t} - \frac{U_{R_x}}{R_x}\right) U_{R_x} \frac{R_{дел}}{R_x} \tau}{\Delta T' - \delta_2} \right]_1 \right\}, \quad (8)$$

где U_{R_t} — среднее значение напряжения на образцовой катушке в цепи нагревателя; U_{R_x} — среднее значение напряжения на катушке делителя напряжения с сопротивлением R_x ; R_t — сопротивление образцовой катушки в цепи нагревателя; R_x — сопротивление катушки делителя напряжения; $R_{дел}$ — общее сопротивление делителя напряжения; $\Delta T'$ — наблюдаемый подъем температуры; δ_2 — поправка на ход.

Индексы 1 и 2 у квадратных скобок соответствуют опытам с пустым и наполненным контейнером.

Формула для расчета относительной среднеквадратической погрешности измерения истинной теплоемкости получена дифференцированием (8) с учетом (7) в предположении равенства отно-

сительных погрешностей измерения напряжений на всех катушках и сопротивлений на них, т. е.

$$\frac{\Delta U_{R_t}}{U_{R_t}} = \frac{\Delta U_{R_x}}{U_{R_x}} = \frac{\Delta U}{U}$$

и

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} = \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta R_{дел}}{R_{дел}}$$

После преобразований формула (18) примет вид

$$\frac{\Delta c_p(\bar{T})}{c_p(\bar{T})} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \frac{C_1^2 + C_2^2}{(C_2 - C_1)^2} \left[2\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + 3\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2 \right] + \frac{C_1^2 + C_2^2}{(C_2 - C_1)^2} \left[\left(\frac{\Delta(\Delta T')}{\Delta T' - \delta_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta_2}{\Delta T' - \delta_2}\right)^2 \right]}, \quad (9)$$

где $\frac{\Delta m}{m} = 0,01\%$ — относительная среднеквадратическая погрешность измерения массы вещества; $\frac{\Delta U}{U} = 0,06\%$ — относитель-

$c, \text{дж/град}$

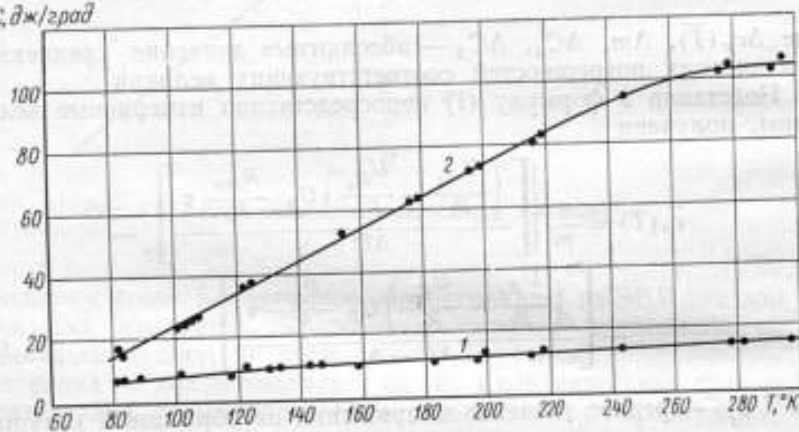


Рис. 2. Графики теплоемкостей:

1 — пустого контейнера; 2 — контейнера с корундом.

ная среднеквадратическая погрешность измерения напряжения (с учетом нестабильности напряжения питающей батареи-аккумуляторов); $\frac{\Delta R}{R} = 0,005\%$ — относительная среднеквадратическая погрешность измерения сопротивления образцовых катушек; $\frac{\Delta \tau}{\tau} = 0,001\%$ — относительная среднеквадратическая погрешность измерения времени разогрева контейнера; $\frac{\Delta(\Delta T')}{\Delta T' - \delta_2} =$

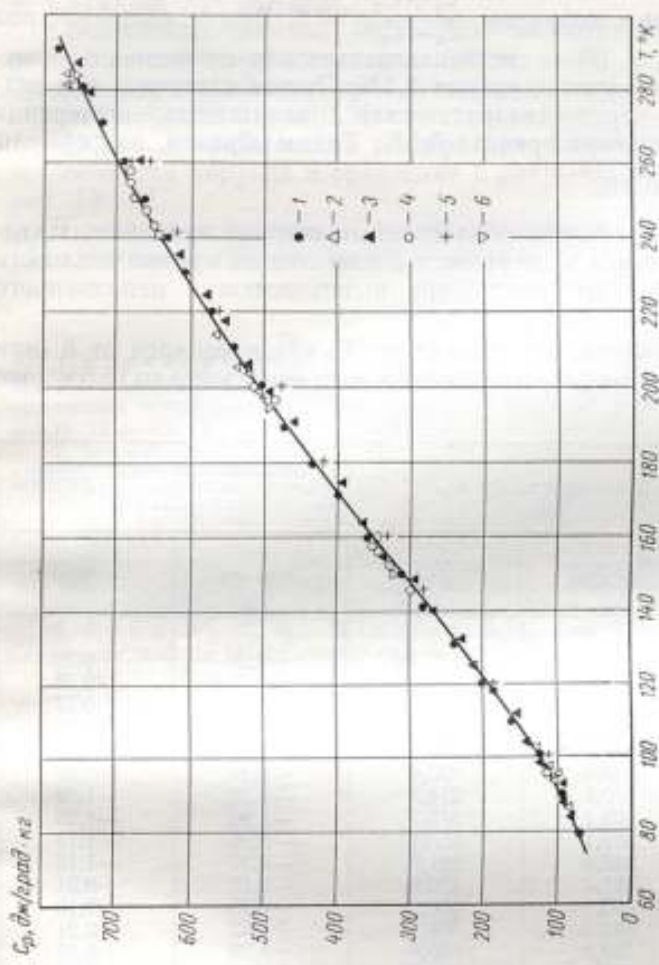


Рис. 3. Теплоемкость корунда.

Выравненная кривая построена по данным ВНИИМ, экспериментальные точки— по данным: 1 — Фуркина и др. [3]; 2 — Эвардса и Кингтона [5]; 3 — Керр и др. [4]; 4 — Моррисона и Паттерсона [6]; 5 — Саймона и Сизана [3]; 6 — Гарсия и Козли [3].

= 0,02% — относительная среднеквадратическая погрешность, обусловленная чувствительностью схемы измерения температуры;

$\frac{\Delta\delta_2}{\Delta T' - \delta_2} = \sqrt{\left(\frac{U \Delta n}{\Delta T' - \delta_2}\right)^2 + \left(\frac{n \Delta U}{\Delta T' - \delta_2}\right)^2} = 0,2\%$ — среднеквадратическая погрешность поправки на ход относительно подъема температуры.

Для опытов с корундом $\frac{C_1^2 + C_2^2}{(C_2 - C_1)^2} \approx 2$. Второе слагаемое под знаком корня в (9) — среднеквадратическая погрешность изменения энергии нагрева, равная 0,1%. Третье слагаемое под знаком корня — среднеквадратическая погрешность измерения подъема температуры, равная 0,3%. Таким образом, из формулы

$$(9) \frac{\Delta c_p(\bar{T})}{c_p(\bar{T})} = 0,4\%$$

На рис. 2 приведены обработанные методом наименьших квадратов по двадцати экспериментальным точкам кривые теплового эквивалента пустого контейнера и теплоемкости наполненного корундом контейнера.

Тепловой эквивалент контейнера $C_1(\bar{T})$ изменялся от 8 (при самых низких температурах исследуемого диапазона) до 15 дж/град

Температура, °К	Теплоемкость, дж/кг·град		Отклонение значений теплоемкости, измеренной во ВНИИМ от данных НЭС	
	по данным ВНИИМ	по данным НЭС	дж/кг·град	%
80	67,90	67,64	+0,26	+0,38
90	95,79	95,08	+0,72	+0,75
100	126,7	126,0	+0,72	+0,57
110	160,1	160,1	-0,02	-0,01
120	195,5	196,7	-1,27	-0,65
130	232,6	235,0	-2,48	-1,07
140	270,8	274,3	-3,50	-1,29
150	309,8	313,7	-3,96	-1,28
160	349,1	353,1	-3,96	-1,13
170	387,4	391,8	-4,37	-1,13
180	427,4	429,6	-2,17	-0,51
190	465,7	466,3	-0,59	-0,13
200	502,9	501,7	+1,23	+0,24
210	538,8	535,6	+3,20	+0,32
220	573,1	568,2	+4,91	+0,86
230	605,5	599,4	+6,12	+1,01
240	635,7	629,1	+6,65	+1,05
250	663,6	657,3	+6,29	+0,95
260	688,9	684,3	+4,61	+0,67
270	711,4	709,9	+1,52	+0,21
280	731,0	734,2	-3,17	-0,43

(в области комнатных температур). Для наполненного контейнера значения $C_2(\bar{T})$ изменялись от 20 до 110 дж/град.

Экспериментальные данные аппроксимировались следующими зависимостями: $C_1 = -10,371 + 3,8612 \cdot 10^{-1} \cdot T - 2,4925 \times 10^{-3} T^2 + 7,6853 \cdot 10^{-6} T^3 - 9,0372 \cdot 10^{-9} T^4$ дж/град; $C_2 = 5,281 - 1,8681 \cdot 10^{-1} T + 5,5404 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,7724 \cdot 10^{-5} T^3 + 1,5747 \cdot 10^{-8} T^4$ дж/град.

Среднеквадратическое отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой составило 0,25% для C_1 и 0,65% для C_2 . Среднеквадратическая погрешность измерения истинной теплоемкости корунда равна 0,7%.

На рис. 3 представлена температурная зависимость истинной теплоемкости корунда в сравнении с данными зарубежных авторов [3—6].

В таблице полученные данные сравниваются с данными НБС [3]. Максимальное расхождение составляет 1,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Самойлов В. Н. Термодинамические исследования при низких температурах. II. Измерение теплоемкости твердых тел и жидкостей между 12 и 300° К, «Журнал физической химии», 28, 459, 1954.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. II, изд. МГУ, 1964.
3. Frerukawa G. T., Douglas T. B., McCoscey R. E., Ginnings D. C. Thermal Properties of Aluminium Oxide from 0° to 1200° K. J. Res. NBS, 1956, N 2.
4. Kerr E. C., Johnston H. L., Hallett N. C. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. III. Heat Capacity of Aluminum Oxide (Synthetic Sapphire) from 19 to 300° K. J. Amer. chem. Soc., 1950, 72, 4740.
5. Edwards G. W., Kington G. L. Low Temperature Adiabatic Calorimeter, and the Heat Capacity of α -Alumina. Trans. Faraday Soc., 1962, N 7.
6. Morrison G. A., Patterson. The Heat Capacity of Small Particles of Sodium Chloride. Trans. Faraday Soc., 1956, N 6.

Поступила в редакцию
20.1.1970 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коэффициент поглощения k является одним из важнейших параметров, определяющих температурное поле и поле излучения в полупрозрачных средах *. Из-за экспериментальных сложностей температурная зависимость этого параметра для большинства веществ неизвестна.

Настоящая статья посвящена изучению температурной зависимости спектрального коэффициента поглощения $k(\lambda, t)$ кварцевого стекла марок КВ и КИ, стекол марок К8 и ТФ1 и полиметилметакрилата, т. е. материалов, применяемых или намеченных к применению в качестве стандартных образцов теплопроводности. Спектральный интервал ограничивался областью прозрачности исследуемых образцов, т. е. диапазоном волновых чисел ν от 2000 до 5000 см^{-1} для кварцевых стекол, от 3700 до 5000 см^{-1} для стекол К8 и ТФ1 и от 4000 до 10 000 см^{-1} (λ от 1 до 2,5 $\mu\text{м}$) для полиметилметакрилата. Коэффициент поглощения кварцевых стекол измерялся в интервале температур от комнатных до 800° С. Наибольшее значение температуры для стекол К8 и ТФ1 (600° С) и для полиметилметакрилата (100° С) ограничивалось областью их размягчения.

Так как измерения коэффициента поглощения велись в области прозрачности материалов, был выбран метод двух образцов: измерялось отношение $T_2 : T_1$ коэффициентов пропускания двух образцов различной толщины (d_1 и d_2), после чего коэффициент поглощения k рассчитывался по формуле

$$k = \frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{d_1 - d_2}.$$

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка состоит из двух основных частей — однолучевого инфракрасного спектрофотометра ИКС-21 (1 и 3) и специально сконструированной печи 2. Энергия, излучаемая источником H , с помощью осветителя 1 направляется на образец 4, находящийся в печи. Часть потока, прошедшая через образец, попадает

* См. стр. 280.

на приемник P и регистрируется на диаграммной ленте электронного потенциометра ЭПП-09 класса точности 1,0.

Коэффициент пропускания образца составляет

$$T = \frac{I}{I_0},$$

где I — отсчет на ЭПП-2 при наличии образца в печи; I_0 — отсчет без образца.

Таким образом, при реализации метода необходимо произвести четыре отсчета для измерения $\frac{T_2}{T_1}$ при одной длине волны,

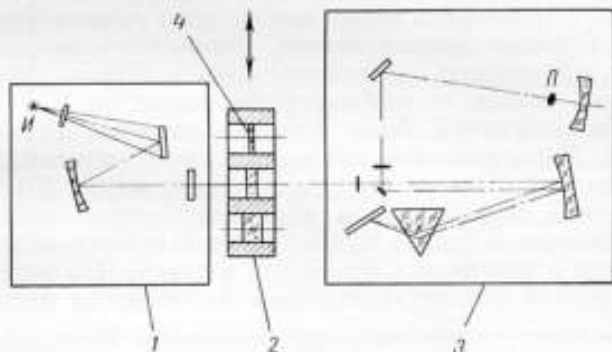


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1, 3 — основные части спектрофотометра ИКС-21; 2 — печь;
4 — образец.

т. е. для получения одной точки на графике зависимости $k = k(\lambda, t)$. Построение кривой при одной температуре, например, для кварцевого стекла производилось по 75—100 точкам, следовательно, в этом варианте методики необходимо было бы сделать до 400 отсчетов. Чтобы сократить объем работы, были изготовлены три одинаковые печи, каждая из которых представляла собой трубку из корунда диаметром 48 мм и длиной 140 мм. На трубке была намотана нихромовая проволока. Изолятором служил кирпич-легковес БЛ-0,4. Все три печи крепились к единому подвижному (в направлении, показанном на рис. 1 стрелкой) основанию. Эта трехсекционная печь помещалась между осветителем и входной щелью монохроматора и своим основанием закреплялась на основании ИКС-21 таким образом, чтобы можно было установить в пучок поочередно каждую из трех печей в фиксированное положение. Между печью и монохроматором помещался двойной тепловой экран из жести, что практически исключало нагревание кожуха монохроматора.

В печи с помощью специальных держателей крепились три образца различной толщины (d_1 , d_2 и d_3), что позволяло, получив отсчеты I_1 , I_2 и I_3 , найти значение k из трех выражений

$$k' = \frac{\ln \frac{I_2}{I_1}}{d_1 - d_2}, \quad k'' = \frac{\ln \frac{I_3}{I_1}}{d_1 - d_3}, \quad k''' = \frac{\ln \frac{I_3}{I_2}}{d_2 - d_3}.$$

В процессе измерений устанавливалась нужная длина волны, а затем поочередно, перемещая трехсекционную печь, снимались отсчеты I_1 , I_2 и I_3 .

Такая методика позволила не только сократить объем работы, но и значительно уменьшить систематические погрешности, обусловленные нестабильностью источника (глабара) и приемно-усилительного устройства, а также неточностью установления длины волны на барабане монохроматора. Кроме того, появилась возможность производить дополнительный контроль получаемых результатов, исходя из необходимости равенства $k' = k'' = k'''$. До начала измерений были изучены погрешности созданной установки. Варьировались положения печей, держателей и образца толщиной 4 мм из кварцевого стекла марки КВ. По всей температурной области и при различных длинах волн десятикратно заменялись печи в пучке, образец переставлялся в различные печи и заменялись держатели в печах. Для всех указанных комбинаций условий измерялись I_0 (отсчет от пустой печи) и $T = \frac{I}{I_0}$ (пропускание выбранного образца). Измерения показали, что для каждой температуры и длины волны значения I_0 и T практически не зависят от изменения указанных условий (среднеквадратическое отклонение измеренных значений I_0 и T от их средних значений составляет 1—1,5%).

Для определения влияния отраженного от модулятора собственного излучения печи и образцов кварцевого стекла с держателями проводилась запись нулевой линии при закрытой входной щели монохроматора. Затем при выключенном источнике H открывалась щель и проводилась запись отраженного от модулятора собственного излучения печи, нагретой до 800° С, в области 2000—5000 см⁻¹. Отсчет при этом оставался на уровне нулевой линии.

Температура печи и образца измерялась хромель-алюмелевыми термопарами с погрешностью ±10 град. В результате специальных измерений было установлено, что во всем спектральном интервале лишь изменение температуры на 50 град оказывает заметное влияние на пропускание.

В области, где пропускание существенно зависит от длины волны (край полосы поглощения), измерения, проведенные на образцах, изготовленных из различных блоков кварцевого стекла, не дали удовлетворительных данных для расчета k . Это связано с тем, что у стекол одной марки, но разных плавок, края полосы

поглощения несколько отличаются друг от друга. В связи с этим исследуемые образцы, выбранные для измерения, изготавливались из одного блока стекла в виде плоскопараллельных пластин диаметром 33 мм.

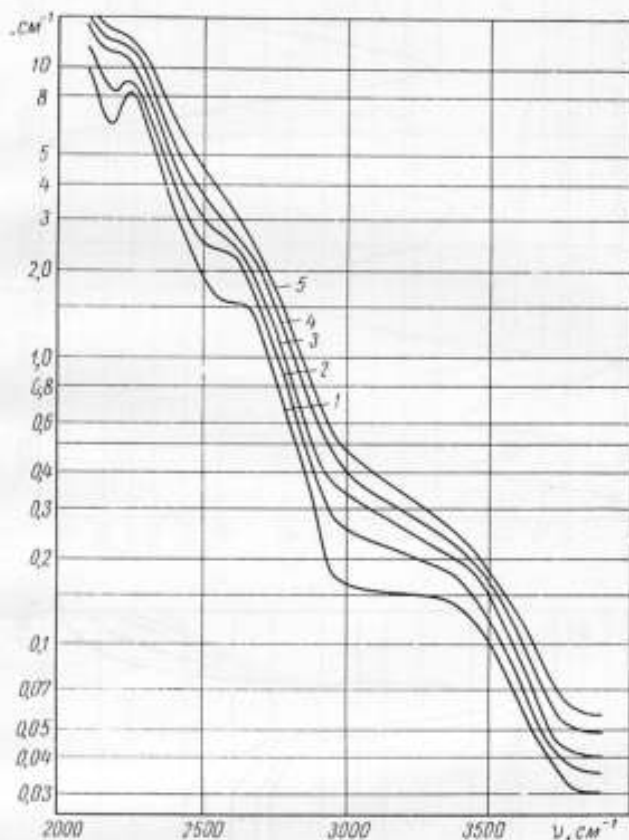


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения k кварцевого стекла марки КИ от волнового числа ν при различных температурах:

1 — 20; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600 и 5 — 800° С.

Относительная случайная погрешность измерения составила

$$\frac{\Delta k}{k} = \sqrt{\left(\frac{\Delta T_1}{T_1 \ln \frac{T_2}{T_1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta d}{d_1 - d_2}\right)^2}.$$

Толщины образцов от 1 до 10 мм измеряют с погрешностью $\pm 0,01$ мм, поэтому третье слагаемое в подкоренном выражении несущественно влияет на точность измерения величины k . Основ-

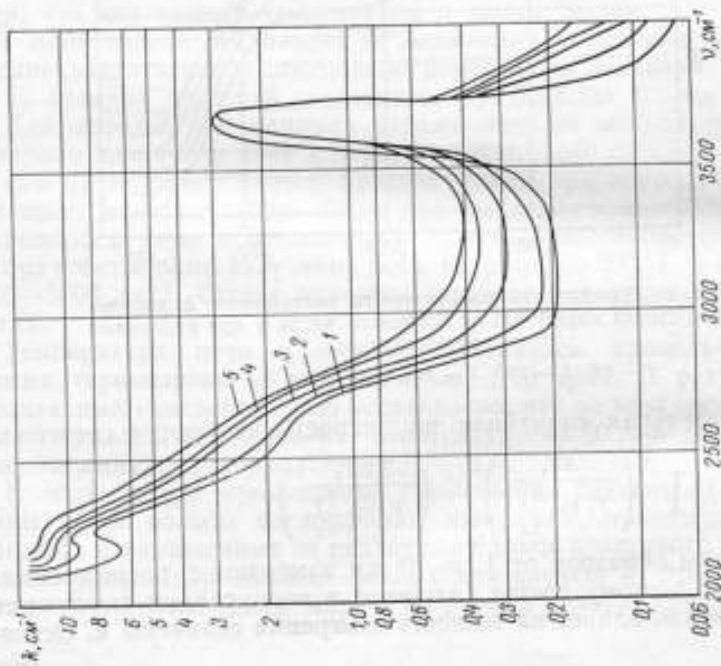


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения k кварцевого стекла марки КВ от волнового числа ν при различных температурах:

1 — 20; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600 и 5 — 500° С.

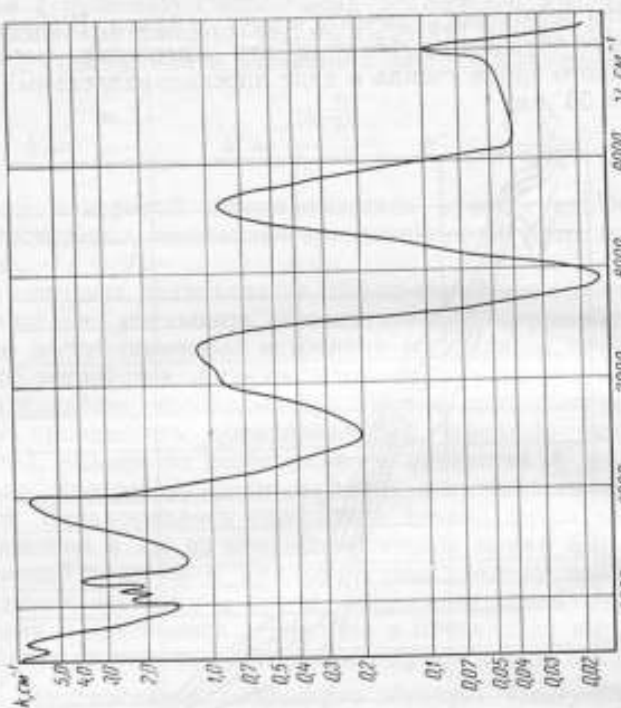


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения k полиэтилентерфталата от волнового числа ν при температурах 20 и 100° С.

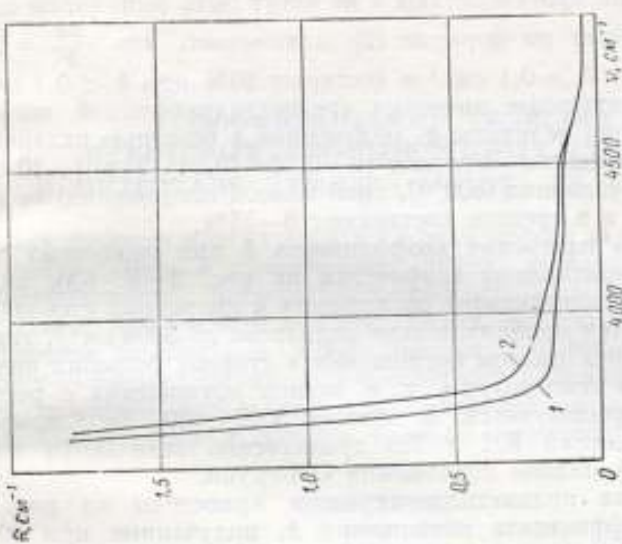


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения K стекла марки ТФ1 от волнового числа ν при различных температурах:
1 — 20 и 2 — 550° С.

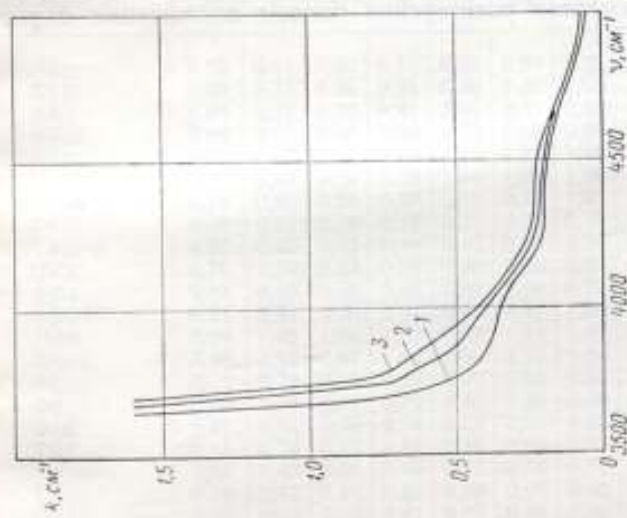


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения K стекла марки КВ от волнового числа ν при различных температурах:
1 — 20; 2 — 300 и 3 — 550° С.

ная погрешность возникает из-за неточности измерения коэффициентов пропускания T_1 и T_2 . Для повышения точности необходимо добиваться, чтобы T_1 , T_2 и $\frac{T_2}{T_1}$ были как можно больше. Эти требования противоречивы и не могут быть выполнены одновременно. Расчет по формуле (2) показывает, что $\frac{\Delta k}{k} = 2 - 15\%$ при $10 > k > 0,1 \text{ см}^{-1}$ и достигает 40% при $k < 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальные значения среднеквадратической погрешности измерения величины k , полученные с помощью различных комбинаций толщины образцов (2—6, 6—10, 1—2 и 1—10 мм) в наихудших условиях (800°C , край полосы поглощения) не превышают 20% и в среднем составляют $8-15\%$.

Результаты измерения коэффициента k при различных температурах представлены графически на рис. 2—6. Как видно из рис. 2 и 3, коэффициент поглощения k кварцевых стекол КИ и КВ изменяется приблизительно одинаково до 3000 см^{-1} . Имеет место сдвиг края полосы поглощения в сторону больших частот с повышением температуры, т. е. полоса поглощения с ростом температуры расширяется. В области $3000-4000 \text{ см}^{-1}$ коэффициенты поглощения КИ и КВ существенно отличаются из-за наличия у КВ полосы поглощения ОН-групп.

Данные для полиметилметакрилата приведены на рис. 4. Значения коэффициента поглощения k , полученные при 20 и 100°C , совпадают в пределах погрешности измерений.

На рис. 5 и 6 показана температурная зависимость величины k для стекол марок К8 и ТФ1. Здесь так же, как и у кварцевых стекол, наблюдается расширение полосы поглощения с ростом температуры.

Поступила в редакцию
9.11.1970 г.

М. С. ГОМЕЛЬСКИЙ, Г. Я. КОГАН,
О. А. СЕРГЕЕВ, Л. И. ФИЛАТОВ
ВНИИМ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -50 до $+400^{\circ}\text{C}$

Для решения многих научных и технических задач, связанных с производством и применением стекол, необходимо знать их теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость. Так, например, при расчете режима отжига исходят из допущения на остаточное напряжение. Точно так же при решении обратной задачи — расчете ожидаемого остаточного напряжения в результате отжига — необходимо знать коэффициенты температуропроводности стекла в области, близкой к температуре отжига.

Таблица 1

Теплопроводность
 λ , $\text{вт/м}\cdot\text{град}$

Марка стекла	Температура, $^{\circ}\text{C}$									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
ЛК1	0,76	0,81	0,86	0,89	0,93	0,96	0,99	1,01	1,04	1,05
ЛК6	0,68	0,77	0,84	0,91	0,96	1,01	1,05	1,09	1,12	1,15
ФК1	0,68	0,72	0,76	0,81	0,86	0,87	0,88	0,89	0,91	0,94
ФК14	0,50	0,53	0,56	0,59	0,63	0,66	0,69	0,72	0,76	0,79
К8	0,97	1,07	1,13	1,18	1,22	1,26	1,29	1,33	1,36	1,39
К515	0,82	0,88	0,94	0,99	1,04	1,07	1,08	1,09	1,10	1,09
ТК16	0,79	0,82	0,86	0,90	0,93	0,97	1,01	1,04	1,08	1,12
ТК21	0,63	0,67	0,70	0,72	0,75	0,77	0,79	0,82	0,85	0,88
ТК2621	0,37	0,40	0,43	0,46	0,49	0,52	0,54	0,57	0,60	0,63
ОК3	0,76	0,79	0,82	0,84	0,86	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90
КФ4	0,58	0,60	0,62	0,65	0,67	0,69	0,71	0,74	0,76	0,78
ТБФ25	0,81	0,84	0,88	0,91	0,94	0,97	1,00	1,03	1,06	1,09
ЛФ9	0,99	1,03	1,06	1,08	1,09	1,11	1,12	1,13	1,14	1,15
ЛФ10	0,84	0,92	0,97	1,02	1,06	1,10	1,16	1,21	1,27	1,30
Ф1	0,72	0,79	0,85	0,90	0,94	0,96	0,99	1,01	1,03	1,05
Ф8	0,63	0,70	0,74	0,79	0,83	0,86	0,90	0,94	0,99	1,05
Ф18	0,61	0,66	0,70	0,74	0,78	0,81	0,83	0,85	0,87	0,88
ТФ1	0,64	0,70	0,76	0,81	0,85	0,90	0,93	0,96	0,99	1,00
ТФ10	0,56	0,60	0,64	0,68	0,72	0,76	0,80	0,84	0,88	0,92
ТФ11	0,70	0,77	0,81	0,85	0,88	0,90	0,93	0,97	1,00	1,01
ТФ12	0,64	0,72	0,77	0,81	0,85	0,88	0,90	0,94	1,00	1,06
ТФК1	0,55	0,58	0,61	0,65	0,68	0,71	0,75	0,78	0,81	0,85
ОФ2	0,75	0,80	0,84	0,89	0,92	0,96	0,98	1,01	1,02	1,03
ОФ4	0,63	0,70	0,73	0,80	0,84	0,88	0,93	0,98	1,01	1,05

Температуропроводность
($\alpha \cdot 10^3$), $\text{м}^2/\text{сек}$

Марка стекла	Температура, °С									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
ЛК1	4,8	4,8	4,7	4,6	4,6	4,6	4,7	4,8	5,0	5,2
ЛК6	6,4	5,5	5,5	5,4	5,3	5,0	5,0	5,0	5,1	5,3
ФК1	5,5	4,5	4,2	4,2	4,1	3,9	3,7	3,7	3,7	3,7
ФК14	3,1	2,9	2,9	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	3,0
К8	7,3	6,3	5,8	5,6	5,4	5,4	5,2	5,0	5,0	5,1
К515	4,8	4,7	4,7	4,7	4,6	4,7	4,9	5,1	5,4	6,1
ТК16	5,0	4,6	4,3	4,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1
ТК21	4,5	3,9	3,8	3,8	3,5	3,4	3,4	3,3	3,6	3,6
ТК2621	2,9	2,7	2,6	2,5	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3	2,3
ОК3	3,3	3,0	2,8	2,7	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3	1,6
КФ4	6,5	6,1	5,9	5,7	5,5	5,4	5,4	5,5	5,7	6,0
ТБФ25	4,1	3,7	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,2	3,3	3,4
ЛФ9	6,4	5,7	5,3	5,3	5,0	5,1	5,1	5,2	5,4	5,7
ЛФ10	6,0	5,8	5,8	5,6	5,6	5,5	5,5	5,5	5,5	5,8
Ф1	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,4	4,5	5,0	5,8
Ф8	4,4	4,3	4,2	4,1	4,1	4,0	4,0	4,1	4,3	4,4
Ф18	3,8	3,6	3,5	3,4	3,4	3,3	3,3	3,2	3,2	3,3
ТФ1	3,9	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	3,8	3,9	4,1	4,4
ТФ10	3,4	3,2	3,1	3,0	3,0	3,0	3,1	3,1	3,2	3,3
ТФ11	5,2	5,1	5,0	4,7	4,7	4,6	4,7	4,8	4,9	5,1
ТФ12	4,6	4,4	4,2	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,3
ТФК1	3,3	3,1	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	3,0	3,1	3,2
ОФ2	5,1	4,8	4,6	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
ОФ4	4,3	3,7	4,1	4,0	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	3,9

Для того, чтобы рассчитать теплопередачу и температурные напряжения в блоках строительного стекла, а также термооптические аберрации в оптических деталях приборов и аппаратов, работающих в разных климатических условиях или при резкой смене температур, необходимо знать их теплофизические свойства в интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$. Количество марок стекол, при работе с которыми эти данные представляют интерес, за послевоенные годы очень увеличилось. Появились стекла с новыми компонентами, на несиликатной основе и т. д. Особенно большое разнообразие внесено в составы оптических стекол. Однако данные о теплофизических свойствах отечественных стекол весьма ограничены как по номенклатуре, так и по области температур, в которой они измерены. Кроме того, расчеты теплофизических свойств стекол по их составу недостаточно точны*. В связи с этим во ВНИИМ ведется работа по экспериментальному определению теплопроводности λ , теплоемкости c и температуропроводности α стандартных отечественных стекол в широком интервале температур. Здесь приведены результаты первого этапа

* См. стр. 13.

этой работы — исследования теплофизических свойств стекол 24 марок.

Измерения λ и a были выполнены на динамическом $a\lambda$ -калориметре, разработанном в проблемной лаборатории кафедры теплофизики ЛИТМО [1] и прошедшем государственные испытания [2], с погрешностью $\pm 8\%$. Удельная теплоемкость рассчитывались по измеренным значениям λ и a и известной плотности γ с погрешностью $\pm 10\%$.

Полученные значения λ , a и c приведены соответственно в табл. 1—3.

Таблица 3

Теплоемкость
(c), Дж/кг·град

Марка стекла	Температура, °С									
	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
ЛК1	680	730	780	820	860	880	900	920	920	930
ЛК6	460	570	660	740	810	860	920	960	1000	1040
ФК1	480	620	700	760	810	860	900	940	970	990
ФК14	480	530	580	620	660	700	730	760	770	780
К8	530	670	770	840	900	950	1000	1040	1070	1100
К515	620	680	730	770	810	840	860	860	870	870
ТК16	440	500	550	600	640	670	710	730	750	770
ТК21	350	420	460	500	530	560	580	600	620	630
ТК2621	380	430	480	520	570	610	660	710	750	800
ОК3	760	820	890	950	1020	1080	1150	1210	1270	1330
КФ4	350	380	410	440	470	490	500	520	530	530
ТБФ25	450	510	560	600	640	680	710	730	740	750
ЛФ9	610	680	740	770	800	830	850	860	870	870
ЛФ10	520	570	620	660	700	740	770	810	840	860
Ф1	460	510	550	590	610	630	640	640	650	650
Ф8	300	420	490	530	570	600	620	640	660	670
Ф18	450	510	560	610	640	680	710	740	760	780
ТФ1	430	480	530	570	600	630	640	650	650	650
ТФ10	320	360	400	430	460	480	500	520	530	540
ТФ11	430	480	530	560	590	610	630	640	650	660
ТФ12	290	340	380	410	430	460	480	490	510	530
ТФК1	460	520	560	600	640	680	710	730	740	760
ОФ2	540	610	680	730	770	810	830	850	870	880
ОФ4	430	480	520	570	610	650	700	740	780	830

Образцы каждой марки были изготовлены из стекла одной плавки. Исключением явились образцы марки ТФ-1, которые были изготовлены из стекла двух плавков. Исследовались отожженные образцы. Лишь некоторые образцы марки К8 были специально закалены. В результате исследований установлено, что в пределах погрешности измерений закалка стекла и различие плавков не влияют на его теплофизические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

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

Поступила в редакцию
20.XII.1969 г.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НОРМАЛИЗОВАННЫХ
МАРОК ФЕРРИТОВ

Исследование тепловых свойств ферритов не только позволяет определить характер распространения тепловых волн в сложных структурах с большим количеством точечных дефектов, но и представляет чисто практический интерес.

С развитием сверхдальней связи и радиолокации широкое применение получили источники СВЧ генерации с большими импульсными мощностями, что потребовало определения теплового разогрева ферритового вкладыша как для оценки изменения параметров устройств, так и для оценки теплового пробоя.

В статье приводятся значения теплопроводности λ большинства нормализованных марок ферритов, полученные на динамическом *а*_л-калориметре, разработанном в ЛИТМО [1] и прошедшем государственные испытания во ВНИИМ [2]. Диапазон значений теплопроводности прибора составляет 0,2–5 *вт/м·град*; температурный интервал от –80 до +400° С, погрешность измерения $\pm 7\%$.

Применительно к ферритам выбранная методика имеет некоторые недостатки. Так, прибор не позволяет измерять значения теплопроводности при прохождении точек Кюри. Значения λ для целого ряда составов при комнатной температуре и особенно в области отрицательных температур превышают верхний предел измерений прибора. Кроме того, в расчетные формулы входит поправка, зависящая от теплоемкости образца. Для введения этой поправки необходимо определить теплоемкость материала с допустимой погрешностью $\pm 20\%$. Так как в исследуемом температурном интервале для изучаемых марок ферритов это значение неизвестно, то во всех случаях использовалось значение теплоемкости итриевого граната при 20° С [3].

В исследованном интервале температур кондуктивный перенос энергии в основном определяется колебаниями решетки и соотношением длины свободного пробега фононов с размерами дефектов или искажений, на которых рассеиваются фононы. С повышением температуры рассеивание фононов на искажениях решетки растет за счет уменьшения длины их свободного пробега. Согласно [4 и 5], влияние количества и характера дефектов на λ значительно. Как показано в работе [6], большое количество точечных

дефектов (анионных вакансий) в ферритовых образцах может привести к резкому снижению теплопроводности (в 3 раза).

В таблице приведены значения теплопроводности при комнатной температуре для ферритов-шпинелей нормализованных марок. При исследовании число дефектов не контролировалось, однако было замечено, что введение в состав большого количества добавок, как правило, резко снижает значение теплопроводности.

Согласно [4], теплопроводность при температурах выше температуры Дебая θ подчиняется закону $\lambda T = \text{const}$. Это под-

Система	Марка	Плотность кг/м ³ ·10 ³	Температура Дебая, °С	Теплопровод- ность, Вт/м·град
Ферриты- хромиты	10СЧ-9	3,8	150	2,5
	10СЧ-12	4,8	350	5,35
	15СЧ	4,5	320	5,2
	15СЧ-1	3,2	140	3,6
	30СЧ	3,6	160	2
	30СЧ-1	3,9	230	2,05
	40СЧ	4,5	100	3,45
	40СЧ-1	3,6	100	3,9
	10СЧ-8	3,5	140	5,2
Алюминаты	4СЧ-6	3,7	290	3,9—4,2
	8СЧ-1	3,6	290	3,8—3,7
	10СЧ	4,0	300	4—4,05
	20СЧ	3,9	160	5,2
	30СЧ-2	4,2	140	4,9—5,1
Никелевая	1СЧ	5,4	270	6,6—6,8
	2СЧ	4,1	500	7,3
	1СЧ-2	4,5	>400	5,7
	1СЧ-3	4,4	400	4,3
	1СЧ-4	5,0	400	5,8—4,9
	2СЧ-4	4,9	450	3,1
	3СЧ-8	4,1	370	6,7—7,1
	4СЧ-8	4,8	>450	5,7
	4СЧ-10	5,0	530	4,0
5СЧ	4,8	340	5,8	
Магниева	1СЧ-1	3,5	450	1,7—2
	2СЧ-1	3,8	370	2,6—2,5
	3СЧ	4,1	320	5,7
	3СЧ-1	3,7	370	6,2—6,4
	3СЧ-2	3,1	310	2,7—2,8
	3СЧ-3	4,6	330	2,4—2,5
	3СЧ-5	4,3	300	6,1—6,2
	3СЧ-6	4,6	200	2,9—3,0
	3СЧ-7	4,1	330	3,1—3,2
	3СЧ-9	4,4	230	2,7—2,8
	4СЧ-1	2,7	250	1,7
	3СЧ-15	4,5	360	2,8

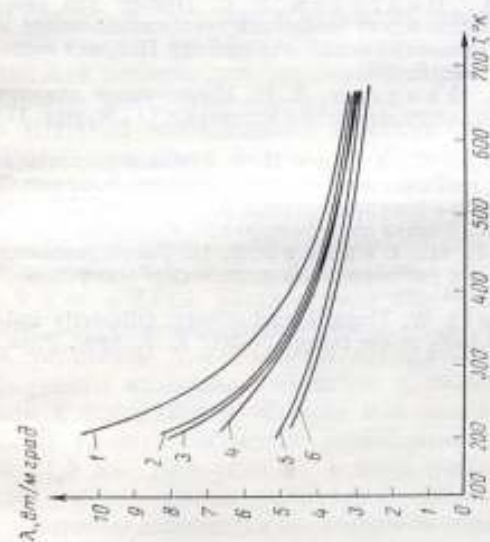


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности ферритов для составов $Y_3Fe_{6-4}Al_xO_{12}$, где x равно: 1 — 0; 2 — 1,35; 3 — 1,5; 4 — 0,35; 5 — 1 и 6 — 0,7.

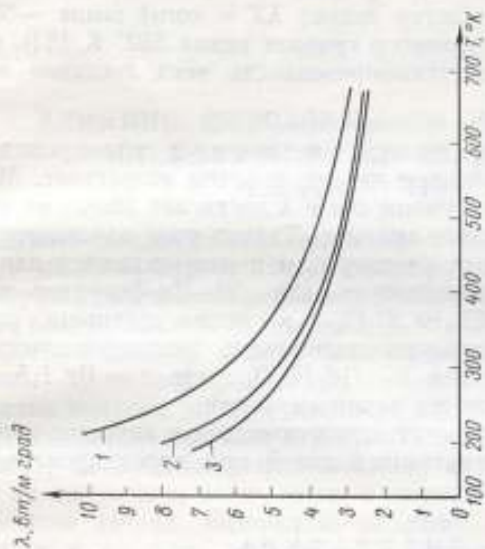


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности ферритов для составов $Y_{3-x}Gd_xFe_3O_{10}$, где x равно: 1 — 0; 2 — 1,5 и 3 — 1,8.

твердилось экспериментом, проведенным на иттрий-алюминиевых гранатах. На рис. 1 представлены зависимости теплопроводности от температуры для составов $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$, где $x = 0; 0,35; 0,7; 1,0; 1,2$. Как видно из приведенных данных, все исследованные составы подчиняются закону $\lambda T = \text{const}$ выше $\sim 500^\circ K$ (температура Дебая иттриевого граната равна $550^\circ K$ [3]). С понижением температуры теплопроводность всех составов возрастает быстрее, чем $\frac{1}{T}$.

Из рис. 1 видно, что по мере увеличения x теплопроводность $Y-Fe-Al$ -гранатов вначале падает, а затем возрастает. Можно предположить, что в конечном счете λ достигает значения теплопроводности алюминиевого граната. Такого рода закономерности характерны для твердых растворов и подтверждаются данными работ [6] и [3] соответственно для $Ni-Zn$ -ферритов и для $(1-x) Y_3Fe_5O_{12} - xCa_3Fe_2Si_2O_{12}$, а также данными работы [7]. На рис. 2 представлена зависимость теплопроводности от температуры для составов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, где $x = 0; 1,5; 1,8$. Для них характерны те же закономерности.

Полученные данные могут использоваться в качестве справочных для расчета температурных полей при проектировании радиотехнических схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренин В. В., Платунов Е. С. Прибор для скоростных широкотемпературных теплофизических испытаний теплоизоляционных и полупроводниковых материалов (динамический $\alpha\lambda$ -калориметр). Известия вузов СССР «Приборостроение», т. IV, вып. 5, 1961.
2. Сергеев О. А., Филатов Л. И. Исследование динамического калориметра ЛИТМО. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171), Изд-во стандартов, 1969.
3. Девяткова Е. Д., Тихонов В. В. Теплопроводность и теплоемкость иттрий-кальциевых гранатов. «Физика твердого тела», т. 9, вып. 3, 1967.
4. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР, 1957.
5. Сильбанс Л. С. Физика полупроводников, «Советское радио», 1967.
6. Вишневский И. И., Скрипак В. Н. Теплопроводность ферритов-шпинелей и их твердых растворов. «Неорганические материалы», т. IV, № 11, 1968.
7. Klein Ph., Croft W. Thermal conductivity, diffusivity and expansion of Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ and LaF_3 in the range 17–300° K. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, N 4.

Поступила в редакцию
27.1.1970 г.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ИЗЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

По своей физической сущности излучения поверхностей с крупными и мелкими неровностями имеют принципиальное различие. У поверхностей, высота неровностей которых намного превышает длину волны теплового излучения и которые будем называть макрошероховатыми, дифракционными явлениями можно пренебречь. У микрошероховатых поверхностей, где высота неровностей меньше, либо равна длине волны теплового излучения, дифракционные явления играют большую роль.

Работ, посвященных исследованию влияния микрошероховатости на излучение, очень мало, а имеющиеся данные часто противоречивы [1—4]. Некоторые сведения по этому вопросу содержатся в работах, посвященных влиянию шероховатости на коэффициент отражения твердых тел [5, 6]. На основании их можно сделать вывод, что у металлов, например, возможна сильная зависимость коэффициента излучения ϵ от шероховатости (сильнее для неровностей, размеры которых меньше длины волны) и характера обработки поверхности.

Во ВНИИМ исследования влияния шероховатости на индикатрису интегрального излучения образцов из нержавеющей стали при комнатной температуре и при 150°C проводились на установке Э-300 [7]. В результате детального исследования получены следующие значения среднеквадратических погрешностей измерения σ : для $\epsilon = 0,1$ $\sigma = \pm 0,005$, для $\epsilon = 0,5$ $\sigma = \pm 0,009$ и для $\epsilon = 0,9$ $\sigma = \pm 0,013$. Были определены также основные систематические погрешности измерений.

На установке Э-300 можно измерять угловые интегральные коэффициенты излучения образцов в диапазоне углов $5-80^\circ$ от нормали к поверхности образца и в диапазоне температур $20-150^\circ\text{C}$. В качестве образцов использовались плоские пластины $30 \times 30 \times 1,5$ мм. При угле 80° в поле зрения оптической системы попадает участок образца размером 3×20 мм² (при $0^\circ - 3 \times 3$ мм²). Угол, в котором собирается излучение от образца, равен $0,001$ стер.

Пластины изготавливались из нержавеющей стали IX18H9T и обрабатывались шлифовальным порошком с различными размерами зерен равномерно во всех направлениях с помощью оптических шлифовальных станков. Шероховатость поверхности R_z

(среднеарифметическое расстояние между вершинами и впадинами неровностей), согласно ГОСТ 2789—59, измерялась на двойном микроскопе МИС-11.

Для исследования были выбраны восемь образцов со следующими значениями R_z : 1,5 мкм (9 класс чистоты); 2,4 мкм (8 класс чистоты); 3,5 мкм (8 класс); 5,0 мкм (7 класс); 7,6 мкм (6 класс); 8,6 мкм (6 класс); 10 мкм (6 класс) и 16 мкм (5 класс). Было изготовлено также два полированных образца с $R_z =$

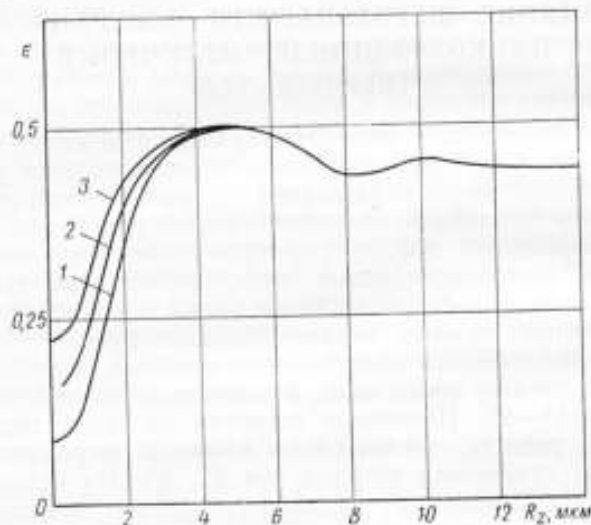


Рис. 1. Зависимости угловых коэффициентов излучения образцов из стали 1Х18Н9Т от среднеарифметической высоты неровностей при значениях углов:

1 — до 10 до 50°; 2 — 70°; 3 — 80°.

$= 0,31$ мкм (11 класс) и $R_z = 0,18$ мкм (12 класс). Шероховатость этих образцов измерялась на микроинтерферометре МИИ-4.

Результаты измерений при комнатных температурах (рис. 1) показали сильное увеличение коэффициента излучения с ростом R_z . Так, ϵ образцов по нормали к поверхности возрастает примерно в 5 раз с увеличением шероховатости от 11 до 7 классов. После $R_z = 5$ мкм с увеличением R_z коэффициент излучения несколько уменьшается, а затем остается почти постоянным. Это объясняется тем, что не только высота неровностей, но и расстояние между ними существенно влияет на коэффициент излучения. Последнее, по-видимому, объясняется характером обработки в зависимости от различного класса чистоты обработки. С увеличением класса чистоты (11 класс и выше) в практически не зависит от шероховатости. Так как максимум излучения черного тела при комнатной температуре наблюдается примерно при $\lambda = 10$ мкм,

то можно сделать вывод, что основное влияние на ϵ шероховатость оказывает при значениях λ_{\max}/R_z от 20 до 2. Большое влияние, по нашим данным, оказывает шероховатость и на угловое распределение излучения. Для полированных поверхностей металлов коэффициент излучения возрастает с увеличением угла от 40—50° до 80—85°.

Как видно из рис. 1, у полированных образцов из нержавеющей стали ϵ возрастает примерно в 2,5 раза с увеличением угла от 40 до 80°. С увеличением же шероховатости уменьшается разница между нормальным и угловым коэффициентом излучения и для $R_z = 5$ мкм закон излучения поверхностей ничем не отличается от закона Ламберта.

Аналогичные исследования проводились и при температуре 150° С, причем результаты практически не отличались от результатов измерений при комнатной температуре. Так, для полированных и грубо шероховатых образцов с $R_z \geq 5$ мкм в пределах погрешности измерений были получены такие же результаты, что и при комнатной температуре. Лишь для образцов с шероховатостью 1,5; 2,4 и 3,5 мкм коэффициент излучения был на 5—7% выше, чем при комнатной температуре, причем такое увеличение было примерно одинаковым для всех углов. Это объясняется, видимо, тем, что коэффициент излучения как полированных, так и грубо шероховатых поверхностей слабо зависит от длины волны.

Некоторое увеличение коэффициента излучения образцов с $R_z = 1,5; 2,4$ и 3,5 мкм вызвано тем, что спектр их излучения селективен (спектральный коэффициент излучения возрастает с уменьшением длины волны), а при увеличении температуры максимум излучения смещается в сторону коротких волн.

Результаты исследования сравнивались с литературными данными [1—6] по измерению коэффициентов отражения и излучения шероховатых поверхностей металлов. В работе [5] исследована зависимость угловых коэффициентов отражения никелевых образцов от шероховатости, температуры источника излучения и угла падения лучистой энергии в диапазоне углов от 10 до 70°. Образцы, шлифованные равномерно во всех направлениях, находились при комнатной температуре. В качестве источника излучения применялось черное тело с температурой 80—400° С. Связь коэффициентов отражения ρ , полученных при температуре черного тела 80° С с интегральным коэффициентом излучения, можно представить приближенно как $\epsilon = 1 - \rho$.

На рис. 2 представлена зависимость рассчитанного таким образом ϵ от среднеквадратического значения шероховатости δ для углов 10 и 70°. Как видно из рис. 2, для сильно шероховатой поверхности ϵ примерно в 8 раз больше, чем для полированной. В основном ϵ увеличивается до значений $\delta = 0,4 - 0,5$ мкм, что соответствует $R_z \approx 1,0 - 1,5$ мкм. Систематическое несоответствие этих данных данным проведенной работы объясняется, по всей видимости, систематической погрешностью измерений δ ,

так как измерения δ в работе [5] проводились на профилометре. Шероховатость влияет также и на угловое распределение излучения. Так, для полированной поверхности никеля при угле 70° ϵ в 2 раза больше, чем при 10° , а для сильно шероховатой поверхности лишь на 10%.

В работе [4] приведены исследования влияния шероховатости на угловой интегральный коэффициент излучения алюминиевых поверхностей при температуре 100°C в диапазоне углов $10\text{--}80^\circ$. Образцы представляли собой шлифованные в одном направлении

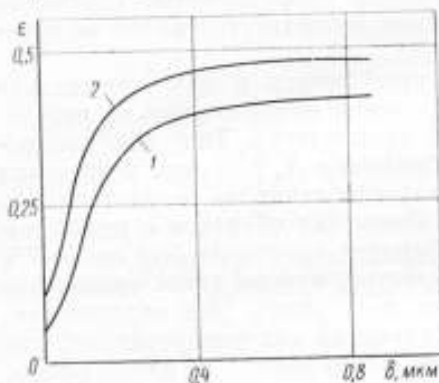


Рис. 2. Графики зависимости угловых коэффициентов излучения образцов из никеля от среднеквадратического значения шероховатости [5] при значениях углов 10° (1) и 70° (2).

стеклянные пластинки, покрытые алюминиевой пленкой со следующими значениями δ : 0,04 (полированный образец); 1,15; 3,3 и 4,7 мкм. В результате этой работы обнаружено очень сильное влияние шероховатости как на ϵ , так и на угловое распределение излучения. Так, нормальный коэффициент излучения образца с $\delta = 3,3$ мкм в 4,5 раза выше, чем у образца с полированной поверхностью, а у образцов № 3 и 4 практически не зависит от угла. Такие выводы также хорошо согласуются с выводами нашей работы.

Однако в ряде работ [1—3] не получено существенной зависимости ϵ от шероховатости. Так, в [1] исследовалось влияние шероховатости на ϵ молибдена в диапазоне $900\text{--}1500^\circ\text{C}$. Для этого использовались шлифованные образцы от 11 до 7 класса чистоты. В указанных пределах обработки обнаружено увеличение излучательной способности лишь на 20%. Примерно такие же результаты получены для платины [2] при температуре 800°C и алюминия при 100°C [3]. Такое несоответствие объясняется, по-видимому, тем, что коэффициент излучения зависит от характера обработки поверхности, и по этой причине ряд данных нельзя сопоставить.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Коэффициенты излучения металлических шлифованных образцов очень сильно зависят от шероховатости, причем у грубо шероховатых поверхностей они в несколько раз выше, чем у полированных.

2. Шероховатость сильно влияет на угловое распределение излучения металлов. Если излучение полированных поверхностей

металлов сильно зависит от угла испускания, то излучение грубо шероховатых шлифованных поверхностей подчиняется закону Ламберта.

Результаты настоящей работы могут быть применены при выборе материалов с заданной излучательной способностью, а также при изготовлении стандартных образцов излучательной способности с различными значениями ϵ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон А. Р., Мучник Г. Ф. Определение интегральной степени черноты электропроводимых материалов при высоких температурах в зависимости от степени шероховатости поверхности. Материалы Всесоюзного совещания по тепло- и массообмену. Минск, 1964.
2. Rollings R. E., Finai A. I. and Grammer I. R. Investigation of the effect of surface Condition on the radiant properties of metals. A.F.M.L. — TR-64-363 U.S.A.F. Systems Command Prepared by Lockheed Missiles and Space Company Sunnyvale, California under Air Force Contract AF33 (657) — 11281, November 1964.
3. Barat S. G. Measurement of Directional Emittance of Roughened Aluminium Surfaces. M. S. Thesis Georgia Institute of Technology, December 1966.
4. Siegfried I. R. and Birkbark R. C. AIAA paper N 68-788 A comparative study of total directional emittance of a dielectric and metal as a function of surface roughness. AIAA paper N 68-788.
5. Birkbark R. C., Sparrow E. M., Eckert E. R. G., Ramsey I. W. Effect of surface roughness on the total hemispherical and specular reflectance of metallic surfaces. «Journal of Heat Transfer», May 1964.
6. Birkbark R. C. and Eckert E. R. G. Effects of Roughness of Metal Surfaces on angular distribution of monochromatic reflected radiation. «Journal of Heat Transfer», February 1965.
7. Чистяков В. А. Установка для измерения угловых интегральных коэффициентов излучения твердых тел в диапазоне температур 300—500° К. Труды метрологических институтов СССР, вып. 105 (165), Изд-во стандартов 1969.

Поступила в редакцию
30. X. 1969 г.

ИЗЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ ТЕЛ

Полупрозрачными называют вещества, обладающие конечным поглощением и пропусканием радиации. К ним относятся стекла, многие полупроводники, диэлектрические моно- и поликристаллы, керамические материалы, ряд органических веществ в твердом и жидком состоянии, газы и т. п.

Основной характеристикой излучения непрозрачных веществ является так называемый коэффициент излучения (степень черноты, коэффициент черноты излучения и т. д.) поверхности, определяемый отношением интенсивности излучения с поверхности исследуемого тела к той же величине абсолютно черного тела. При этом рассматривают спектральные, интегральные, полусферические и угловые (направленные), в частности, нормальные степени черноты. Так как в процессе излучения участвует только тонкий поверхностный слой вещества, то радиационное поле у поверхности тела определено полностью, если известна степень черноты для различных длин волн и различных углов наблюдения. Вследствие этого исследование радиационных свойств непрозрачных материалов при заданной температуре можно свести к измерениям коэффициентов излучения для различной микрогеометрии поверхности. При анализе излучения полупрозрачных тел сохраняется аналогичный подход, т. е. излучение с поверхности полупрозрачных тел также характеризуют коэффициентом излучения [1—4].

Коэффициент излучения

У поверхности полупрозрачных тел поле излучения в значительной степени определяется радиацией, испускаемой внутренними слоями тела и достигающей поверхности. Кроме того, может происходить частичное пропускание радиации других тел, граничащих с исследуемым. Таким образом, излучение полупрозрачного тела зависит не только от температуры поверхности, но также от распределения температуры внутри вещества и внешних условий, в которых находится тело. В свою очередь, температурное поле зависит от теплофизических и оптических свойств вещества, геометрических параметров исследуемого тела (форма,

размеры, состояние поверхности), величины подводимого к телу теплового Q и лучистого I_0 потоков. Взаимное влияние указанных факторов показано на рисунке.

Таким образом, коэффициент излучения нельзя рассматривать, как однозначную характеристику полупрозрачного вещества. В данном случае он характеризует конкретное тело, поставленное в определенные условия, но не может служить характеристикой вещества. Изменение теплового режима, размеров и формы тела или внешних условий изменяет интенсивность испускаемой радиации, а следовательно, и коэффициент излучения.

Зависимость коэффициента излучения от размеров тела была получена в аналитической форме, по-видимому, впервые в работе Мак-Магона [5], где для нормальной спектральной степени черноты полупрозрачной изотермической пластины с коэффициентом поглощения $k(\lambda, t)$ и толщиной d при температуре t найдено



Влияние внешних условий и физических свойств полупрозрачных тел на излучаемую энергию.

$$\epsilon_{\perp}(\lambda, t) = \frac{[1 - T(\lambda, t)][1 - R(\lambda, t)]}{1 - R(\lambda, t)T(\lambda, t)}, \quad (1)$$

где $T(\lambda, t) = e^{-k(\lambda, t)d}$ — пропускание слоя; $R(\lambda, t)$ — коэффициент отражения, определяемый по формуле Френеля.

Более детальное рассмотрение проведено Гардоном [6], который нашел соотношение для направленного (углового) спектрального коэффициента излучения полупрозрачной изотермической пластины

$$\epsilon'(\lambda, t) = [1 - e^{-\tau \sec \alpha}] \gamma' \quad (2)$$

и для полусферического спектрального коэффициента излучения

$$\epsilon(\lambda, t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - e^{-\tau \sec \alpha}) \gamma' \sin \beta \cos \beta \alpha \beta, \quad (3)$$

где $\tau = k(\lambda, t)d$; α — угол падения внутреннего излучения на границу раздела вещество—воздух; β — угол рефракции; γ' — эффективный коэффициент пропускания, определяемый по формуле Френеля.

Если оптическая толщина слоя возрастает, значение $\epsilon'(\lambda, t)$ стремится к постоянной величине, характерной для данного вещества [7]. Расчетным путем установлено, что предельное значение коэффициента излучения для стекла при $t = 1000^\circ \text{C}$ составляет 0,91 и достигается, когда $\tau = kd > 3,5$.

Следует отметить, что экспериментальное исследование коэффициента излучения полупрозрачных тел, даже при условии использования изотермических систем, значительно сложнее, чем у непрозрачных веществ. Это связано, во-первых, с тем, что образец частично пропускает излучение печи-нагревателя, вследствие чего приемник регистрирует лишь суммарную радиацию. В связи с этим применяют либо вращающиеся охлаждаемые заслонки, экранирующие образец [7—9], либо подвижную печь специальной конструкции, которую можно удалить из измерительной зоны [4]. Во-вторых, необходимо контролировать с высокой точностью изотермичность образца и печи.

Поле излучения

При решении большинства практических задач, связанных с расчетом излучения нагретых тел, требуется определить угловое распределение радиации и поток лучистой энергии непосредственно за границей тела. В полупрозрачных веществах поле излучения находится путем решения уравнения переноса излучения

$$\frac{dI_\lambda}{dl} = -k(\lambda)I_\lambda + j_\lambda, \quad (4)$$

где I_λ — интенсивность излучения в направлении \vec{l} для длины волны λ ; $k(\lambda)$ — спектральный коэффициент поглощения; $j_\lambda \equiv j_\lambda(T)$ — спектральная объемная плотность излучения материала, зависящая от температуры T текущей точки среды.

Так как распределение температур неизвестно, уравнение (4) необходимо решать совместно с уравнением лучисто-кондуктивного теплообмена, которое описывает температурное поле в среде. В стационарном режиме это уравнение имеет вид

$$\text{div}(\bar{q} + \bar{E}) = 0, \quad (4')$$

где $\bar{q} = -\lambda \text{grad } T$ — вектор теплового потока; \bar{E} — вектор радиации, являющийся функционалом температурного поля в образце [10].

Определив таким образом интенсивность радиации внутри тела и учитывая свойства поверхности, можно рассчитать поле излучения, выходящего из среды. Для гладких зеркально-отражающих поверхностей это сводится к применению формул Френеля, в общем случае необходимо учитывать индикатрису отраже-

ния на границе. Полный поток лучистой энергии Q_a находится из соотношения

$$Q_a = \int_{\lambda} \int_{\omega} I_{\lambda} \cos \varphi d\omega,$$

где φ — угол между осью телесного угла $d\omega$ и нормалью к поверхности. Интегрирование производится по всему спектру и всем направлениям, вдоль которых выходит излучение.

Только решение уравнений (4) и (4') позволяет точно рассчитать радиационное поле с учетом всех действующих факторов, отмеченных на рисунке. В такой постановке задача еще не рассматривалась.

О влиянии температурного поля на поток лучистой энергии можно судить по результатам работы Витти и Коэна [11]. Задаваясь линейным и параболическим законами распределения температуры по толщине плоского слоя, авторы рассчитали спектральные коэффициенты излучения по нормали и показали, что в зависимости от характера и величины градиентов температуры в слое стекла поток, излучаемый с поверхности, может изменяться в несколько раз.

Таким образом, расчет поля излучения полупрозрачных тел сводится к решению уравнений лучисто-кондуктивного теплообмена для различных граничных условий. Измерение коэффициента излучения (вместо расчета поля излучения) имеет смысл только в тех случаях, когда расчеты оказываются практически невозможными по ряду причин (сложность геометрической формы, отсутствие данных о радиационных свойствах вещества и т. п.). В этих случаях экспериментальные значения коэффициента излучения являются единственной и далеко неполной информацией о внешнем излучении тела.

Оптические свойства

Как видно из рисунка, знание оптических характеристик является необходимым условием определения поля температур и радиационного поля в полупрозрачном теле. Современное состояние теории конденсированных систем не позволяет рассчитать $k(\lambda, l)$ и $n(\lambda, l)$, поэтому они подлежат только экспериментальному изучению.

Определение коэффициента поглощения и показателя преломления сводится к измерению пропускания или отражения радиации рассматриваемым образцом. Для получения надежных данных при выборе методики измерений необходимо исходить из абсолютных значений наблюдаемых величин. В той части спектра, где отражение велико, можно использовать формулы Френеля для полупрозрачного диэлектрика [12]. Измерения проводят для двух углов падения (обычно 15 и 75°) и определяют неизвестные k и n из двух уравнений с помощью заранее по-

строенных графиков. Подробно этот способ рассмотрен в работе [12]. Опыт применения ЭВМ для построения графиков и анализ погрешностей методики приведены в [13 и 14]. На практике эта методика может с успехом применяться, когда поглощение полупрозрачного материала достаточно велико. Уменьшение коэффициента поглощения сопровождается уменьшением отражательной способности образца, вследствие чего погрешности измерений с использованием формул Френеля увеличиваются. Кроме того, начинает сказываться конечность толщины образца, т. е. в отражении участвует не только передняя но и задняя граничная поверхность. В таких условиях целесообразнее измерять пропускание образца, причем следует учитывать, что сама величина T не может быть измерена. Наличие многократных отражений приводит к тому, что наблюдаемые величины T^* и R^* заметно отличаются от истинных. Если наблюдение ведется под углами, близкими к углам нормального падения, величины T^* и R^* для плоского образца определяются равенствами [5]

$$T^* = \frac{(1 - R^2) T}{1 - R^2 T^2} \quad (5)$$

и

$$R^* = \frac{R[1 - T^2(2R - 1)]}{1 - R^2 T^2}. \quad (6)$$

Для того же случая нормального падения формулы Френеля значительно упрощаются, и связь между n , k и R выглядит так:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \left(\frac{k\lambda}{4\pi}\right)^2}{(n + 1)^2 + \left(\frac{k\lambda}{4\pi}\right)^2}. \quad (7)$$

Измерив T^* и R , с помощью равенств (5)–(7) можно непосредственно вычислить n и k по формулам

$$n = \frac{1 + R + \sqrt{4R - (1 - R)^2 \left(\frac{k\lambda}{4\pi}\right)^2}}{1 - R}; \quad (8)$$

$$k = \frac{1}{d} \ln \frac{2T^* R^2}{(1 - R)^4 + 4R^2 T^* - (1 - R^2)} \quad (9)$$

и избежать таким образом громоздких графических построений. Если спектральный коэффициент поглощения $k(\lambda)$ мал по сравнению с $1/\lambda$, то значение k можно получить путем измерения эффективного пропускания на двух образцах с толщинами d_1 и d_2 . Обычно в этом случае ограничиваются рассмотрением двух отражений на границах каждого образца [15], и расчетная формула имеет вид

$$k = \frac{\ln T_1^* - \ln T_2^*}{d_2 - d_1}. \quad (10)$$

В силу своей простоты эта схема особенно удобна для измерения коэффициента поглощения при высоких температурах. Остановимся подробнее на оценке теоретической погрешности формулы (10). Учитывая (5), вместо (10) найдем точное равенство для величины k

$$k = \frac{\ln T_1^* - \ln T_2^*}{d_2 - d_1} + \frac{\ln \left(\frac{1 - R^2 T_1^2}{1 - R^2 T_2^2} \right)}{d_2 - d_1}. \quad (10')$$

Очевидно, что погрешность соотношения (10) определяется значением второго слагаемого правой части (10'). Так как рассмотрение ведется для случая, когда $k\lambda \ll 1$, величина R с высокой точностью определяется равенством $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$. Показатель преломления n у полупрозрачных сред чаще всего не превышает 2—3, так что $R \ll 1$ и тем более $(RT_1)^2 \ll 1$, $(RT_2)^2 \ll 1$. В результате для относительной погрешности равенства (10) получим

$$\delta \approx \left(\frac{n-1}{n+1} \right) e^{-2kd_1} \frac{e^{-2k(d_2-d_1)} - 1}{k(d_2-d_1)}. \quad (11)$$

Оценим величину δ , например, для кварцевого стекла. Из приведенной в работе [16] спектральной кривой поглощения этого материала видно, что значение k , которое следует принимать во внимание, порядка 1—100 см⁻¹, что соответствует длинам волн, близким к 4 мкм (таким образом, $k\lambda \approx 4 \cdot 10^{-2} \ll 1$). Принимая $n = 1,5$; $d_1 = 2$ мм и $d_2 - d_1 = 1$ см, найдем $\delta < 2\%$. Как видно из этого примера, теоретическая погрешность методики двух образцов, основанной на соотношении (10), мала.

Наконец, величину k можно также определять путем измерений коэффициента излучения ϵ_{\perp} изотермического слоя. Учитывая (5) и (6), а также модифицированное выражение закона Кирхгофа для полупрозрачных веществ [5]

$$\epsilon_{\perp} + R^* + T^* = 1, \quad (12)$$

получаем

$$k = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 + \epsilon_{\perp})R - 1}{R - 1 + \epsilon_{\perp}}, \quad (13)$$

где d — толщина пластины.

Таким образом, для определения k , кроме ϵ_{\perp} , необходимо измерить нормальный коэффициент отражения R на границе исследуемого вещества.

Несмотря на теоретические возможности измерения оптических свойств веществ, данные измерений либо ограничены [16], либо вообще отсутствуют. Это объясняется большими экспериментальными трудностями изучения оптических свойств веществ в широком интервале температур.

Теплофизические свойства

Трудность измерения теплопроводности и температуропроводности полупрозрачных материалов связана с необходимостью учитывать лучистую составляющую теплопередачи и обусловленную ею систематическую погрешность [17]. Рассмотрим особенности исследования теплопроводности. (Насколько нам известно, при этих измерениях не предпринимались попытки вводить поправки на радиацию).

Все абсолютные методы измерения теплопроводности материалов Λ предполагают наличие аналитической зависимости, выражающей связь температурного поля в образце с величиной Λ . Эта связь, основанная на решении обычного уравнения теплопроводности, имеет простой вид, поскольку измерительные схемы строят таким образом, что температурное поле является одномерным.

В условиях лучисто-кондуктивного теплообмена распределение температур даже при одномерных задачах весьма сложно [10], поэтому при измерении теплопроводности полупрозрачных материалов интерпретация экспериментальных данных на основе обычных методов приводит к значительным погрешностям. Например, в работе [18], где проанализированы данные различных исследователей по определению коэффициента теплопроводности силикатных стекол, указывается, что результаты отличаются на порядок величины. Такое положение объясняется тем, что в каждом отдельном эксперименте определялась некая эффективная величина $\Lambda_{\text{эфф}}$, представляющая собой отношение полного потока тепловой энергии к среднему градиенту температур на образце. Эта величина совпадает с истинной теплопроводностью вещества только в тех случаях, когда перенос энергии в среде подчиняется закону Фурье. При сложном энергообмене такой подход позволяет найти лишь эффективный коэффициент теплопередачи данного образца при выбранной температуре, но не может служить объективной характеристикой материала.

Попытка исключить из рассмотрения радиационную составляющую теплопередачи реализовалась в двух направлениях. Одни исследователи пошли по пути уменьшения излучения в образце с помощью экспериментальных приемов. Так, например, при варке стекла стали вводить специальные добавки, увеличивающие поглощение радиации в веществе. Не говоря уже о том, что этот метод применим к очень узкому классу веществ, совершенно неясным остается влияние таких примесей на другие свойства материала, в частности, на теплопроводность. Иногда удается снизить роль радиации изменением геометрии образца и нагревателя, как это сделано в работе [19], где при измерении теплопроводности плавленого кварца использовался цилиндрический образец, внутри которого проходил нитевидный нагреватель. Поскольку площадь нагревателя очень мала, лучистый

поток не превышал 5% от полного потока энергии. Однако в этом случае на образце получаются очень большие градиенты температур, и отнести полученный результат к определенной температуре невозможно.

Другой путь состоит во введении коррекции в аналитическое выражение для температурного поля, учитывающей лучистый перенос тепла. Чаще всего ограничиваются рассмотрением лучистой теплопроводности в приближении Росселанда [20—23], т. е. величину

$$\Lambda_a = \frac{16}{3} \cdot \frac{n^2 \sigma T^3}{k} \quad (14)$$

вычитают из полученного в эксперименте значения $\Lambda_{эф}$. При этом не учитывают, что формула (14) справедлива для среды бесконечной протяженности и ее применение к объектам конечных размеров, когда влияние границ существенно, вызывает большие ошибки. Расчеты показывают, что для плавленого кварца при 1500° К влияние границ ощутимо даже при толщине 20 см. Таким образом, использование равенства (14) нельзя признать удовлетворительным. К тому же выводу пришел автор работы [21], который на основе экспериментальных данных для большой группы материалов указал на заметное отклонение реальной кривой $\Lambda(T)$ от кубической параболы и объяснил это влиянием границ слоя.

Использование формулы (14) предполагает предварительное знание усредненного по спектру коэффициента поглощения k . Чтобы учесть селективный характер поглощения, вместо (14) применяют более сложные выражения. Например, в работах [24, 25] использовано равенство

$$\Lambda_a = \frac{4}{3} \pi n^2 \sum_{\mu} \frac{1}{k(\lambda)} \int_{\lambda_{\mu}}^{\lambda_{\mu+1}} \frac{\partial E_B(\lambda, T)}{\partial T} d\lambda, \quad (15)$$

где $E_B(\lambda, T)$ — функция Планка, а суммирование производится по всем μ интервалам, в которых $k(\lambda)$ принят постоянным.

В работе Польца [26] осуществлен более строгий подход: в выражение (14) добавляется функция $Y(\epsilon, \tau)$, учитывающая влияние границ среды (ϵ — коэффициент излучения границ, τ — оптическая толщина слоя). Эта функция табулирована здесь для ряда значений ϵ и τ . Ее использование в конкретных расчетах связано с интерполяцией по аргументам ϵ и τ , что снижает точность расчетов. Кроме того, принятые автором упрощения позволяют использовать результаты лишь при малой величине лучистой составляющей. Сам автор ограничивается температурой 100° С и не указывает критериев, позволяющих определить степень применимости его решения для других случаев.

Указанные трудности, возникающие при попытке учесть лучистую составляющую, и связанные с ними ограничения позво-

ляют получить надежные данные лишь в области температур, близких к комнатным. Для области температуры, где радиация играет доминирующую роль в переносе энергии внутри полупрозрачного материала, методы нахождения истинного коэффициента теплопроводности разработаны еще недостаточно. По-видимому, этим объясняется то, что даже в наиболее полных и обстоятельных исследованиях по теплофизическим свойствам плавленого кварца [27, 28], вплоть до температур 1200° С, радиационная составляющая теплопередачи не принималась во внимание, а результаты даны для эффективного значения $\Lambda_{эф}$. В то же время расчеты, проведенные в работе [17], показали, что при 1000° К радиация изменяет эффективное значение Λ , взятое из [27], более чем в два раза.

Выводы

Коэффициент излучения нельзя рассматривать как величину однозначно характеризующую радиационные свойства полупрозрачного вещества. Он зависит не только от физических свойств вещества, но также от формы и размеров конкретных тел, от внешних условий лучистого и кондуктивного теплообмена.

Для определения поля излучения у поверхности полупрозрачного тела необходимо решать уравнения лучисто-кондуктивного теплообмена с соответствующими граничными условиями.

Для конкретных расчетов поля излучения необходимо знать температурные зависимости оптических и теплофизических свойств веществ. В настоящее время экспериментальные данные о них либо недостаточны, либо отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свет Д. Я. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. «Наука», 1968.
2. Блау Г. Г. Измерение потока, излучательной способности и ряда других свойств. Сб. «Исследования при высоких температурах», Изд-во иностр. литер., 1962.
3. Кингери У. Д. Тугоплавкие окислы. Сб. «Исследования при высоких температурах», Изд-во иностр. литер., 1962.
4. Петров В. А., Резник В. Ю. Устройство для определения излучательной способности частично прозрачных материалов при высоких температурах. Авторское свидетельство № 219248. «Бюллетень изобретений», 1968, № 18.
5. Mc Mahon H. O. Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies. *J. Opt. Soc. Am.*, v. 40, N 6, 1950.
6. Gardan R. The emissivity of transparent materials *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. 38, N 8, 1956.
7. Mc Mahon H. O. Thermal radiation characteristics of some glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 34, N 3 1951.
8. Siefert W. S., Wade W. R. Measurement of thermal radiation. *Proc. of solids*, NASA, Washington, 1963.
9. Clayton W. A. Measurement of thermal radiation. *Prop. of Solids*, NASA, Washington, 1963.
10. Мень А. А., Сергеев О. А. Лучисто-кондуктивный теплообмен в плоском слое. Труды метрологических институтов СССР, вып. 111 (171). Изд-во стандартов, 1969.

11. Beattie J. R., Coen E. Spectral emission of radiation by glass. *Brit. J. Appl. Phys.*, v. 11, N 4, 1960.

12. Engelsrath A., Loewenstein E. Uncertainties in the Optical constants determined from isorefractance curves. *Appl. Optics.*, v. 5, N 4, 1966.

13. Juenker D. W. Digital Evaluation of the Complex Index of Refraction from Reflectance Data. *J. Optic. Soc. Amer.*, v. 55, N 3, 1965.

14. Hunter W. R. Reflectance method for optical constants, *JOSA*, v. 55, 1965.

15. Товстюк К. Д., Борець О. М. Метод определения оптических констант монокристаллических полупроводников с помощью измерения пропускания. «Укр. физ.-журн.», 1962, № 12.

16. Воронкова Е. М., Гречушников, Дистлер Г. И., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники. «Наука», 1965.

17. Мень А. А., Сергеев О. А. О влиянии радиационной составляющей на процесс теплопередачи в прозрачных средах. Сб. «Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах», Изд-во стандартов, 1969.

18. Neugroth N. Zusammenstellung einiger Meßergebnisse der Wärmeleitfähigkeit von Glasschmelzen. *Glastechn. Ber. B.* 32, N 5, 1959.

19. Wray K. L., Counelly T. J. Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures. *J. Appl. Phys.*, v. 30, N 11, 1959.

20. Gardon R. A review of radiant heat transfer in glass. *J. Am Ceram Soc.*, v. 44, N 7, 1961.

21. Kingery W. D. Thermal conductivity: XII, Temperature dependence of conductivity for single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 38, N 7, 1955.

22. Bates J. L. Thermal conductivity of UO_2 improves at high temperatures. *Nucleonics*, v. 19, N 6, 1961.

23. Cooper A. R., Buchanan R. C. Calculation of temperature distribution in glass tanks by use of a special-purpose electric analog. *J. Amer. Cer. Soc.*, v. 46, N 12, 1963.

24. Czerny M., Genzel L. Über der Strahlungsstrom im Inneren von Glaswannen. *Glastechn. Ber.*, B. 28, N 5, 1955.

25. Geifken W. Zur Fortleitung der Wärme in Glas bei hohen Temperaturen. s. Teil. *Glastechn. Ber.*, B. 25, N 12, 1952.

26. Poltz H. Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten II. *Inst. Heat-mass transfer*, B. 5, N 4, 1966.

27. Девяткова Е. Д., Петров А. В., Смирнов И. А., Мойжес Б. Я. Плавленый кварц как образцовый материал при измерении теплопроводности. «Физика твердого тела», 1960, т. 2, вып. 4.

28. Touloukian Y. S. Editor. *Thermophysical Properties Research Literature*. Mc. Grow Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1, 1960, 2, 1963.

Поступила в редакцию
20.11.1970 г.

ЛУЧИСТО-КОНДУКТИВНЫЙ ТЕПЛОБМЕН В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ СЛОЕ

Целью настоящей работы является анализ лучисто-кондуктивного теплообмена в полупрозрачной среде, ограниченной двумя цилиндрическими поверхностями (цилиндрический слой) для конденсированных систем, обладающих конечным пропусканием и поглощением радиации. На практике такие системы чаще всего имеют гладкие границы с преобладанием зеркального отражения. В связи с этим рассмотрено решение уравнения переноса излучения и дан вывод формулы вектора радиации для цилиндрической области, границы которой имеют коэффициенты зеркального отражения R_1 и R_2 . На основе полученных здесь соотношений сформулированы основные интегральные уравнения лучисто-кондуктивного теплообмена для сред с указанной геометрией. Эти уравнения имеют более громоздкий вид, чем в случае плоского слоя*. Если границы слоя абсолютно черные, уравнения существенно упрощаются. Этот случай здесь подробно исследуется. Приведены результаты сравнительного анализа сложного теплообмена в цилиндрическом и плоском слоях, которые показывают, что при одинаковых исходных данных в цилиндрическом слое влияние радиации значительно меньше.

Вектор радиации цилиндрического слоя

Рассмотрим слой полупрозрачного материала, заключенный между двумя цилиндрическими поверхностями с радиусами r_1 и r_2 ($r_1 < r_2$). Оптико-геометрические и теплофизические характеристики вещества будем считать не зависящими от температуры. Спектральные яркости границ и их температуры T_1 и T_2 примем постоянными вдоль оси и не зависящими от азимутального угла φ . В этих условиях возникающие в слое градиенты температур направлены по радиусу, а интенсивность излучения зависит от двух переменных — r и α (рис. 1, а).

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

Обратимся к уравнению переноса излучения

$$\frac{dI_{\nu}}{dl} = -k_{\nu}I_{\nu} + \epsilon_{\nu}, \quad (1)$$

где ϵ_{ν} и k_{ν} — спектральные коэффициенты излучения и поглощения вещества соответственно.

Решение уравнения

$$I(l) = I(l_0)e^{-k(l-l_0)} + \int_{l_0}^l \epsilon(l')e^{-k(l-l')} dl' \quad (2)$$

представляет собой интенсивность вдоль любого выбранного направления \vec{l} на расстоянии l от точки, принятой за начало

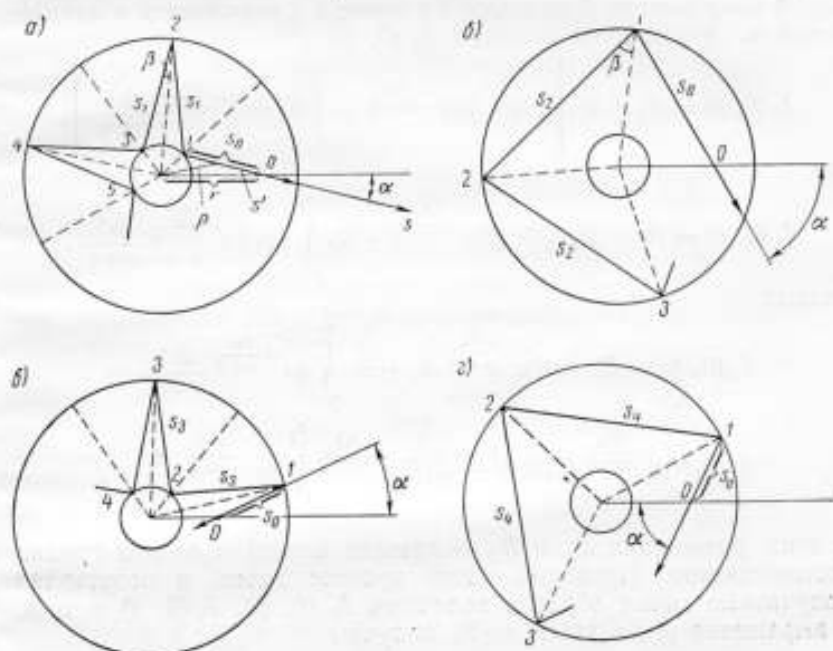


Рис. 1. Поперечное сечение цилиндрического слоя (к выводу вектора радиации).

отсчета. Угол между направлением \vec{l} и плоскостью, перпендикулярной оси цилиндра, обозначим через ψ . Таким образом, интенсивность не зависит от ψ , и уравнение (2) можно записать так:

$$I(0, \alpha) = I(s_0, \alpha)e^{-\frac{ks_0}{\cos\psi}} + \int_0^{s_0} \epsilon(s')e^{-\frac{ks'}{\cos\psi}} \frac{ds'}{\cos\psi}, \quad (3)$$

где s и s_0 — отрезки в плоскости чертежа рис. 1, а, отсчет производится от точки θ . Для направлений α , лежащих в области $0 \leq \alpha_{\text{пр}} = \arcsin \frac{r_1}{r}$, величина $I(s_0, \alpha)$ определяет интенсивность излучения на поверхности внутренней границы. Если же $\alpha_{\text{пр}} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$, то $I(s_0, \alpha)$ соответствует излучению внешней границы (рис. 1, б). Рассмотрим сначала первый случай. Интенсивность $I(s_0, \alpha)$ в точке 1 (рис. 1, а) определяется равенством

$$I(s_0, \alpha) = B_1 + R_1 \left[I_2(0, \beta) e^{-\frac{ks_1}{\cos \psi}} + \int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \right]. \quad (4)$$

Второе слагаемое соответствует той части радиации, которая идет в направлении β от точки 2 к точке 1 и отражается в направлении α . Аналогично находим $I_2(0, \beta)$

$$I_2(0, \beta) = B_2 + R_2 \left[I_3(0, \beta) e^{-\frac{ks_1}{\cos \psi}} + \int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \right],$$

где

$$I_3(0, \beta) = B_1 + R_1 I_4(0, \beta) e^{-\frac{ks_1}{\cos \psi}} + R_1 \int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi}.$$

Отсюда

$$I_2(0, \beta) = B_2 + R_2 e^{-\frac{ks_1}{\cos \psi}} B_1 + R_2 \int_0^{s_1} \varepsilon e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} + \\ + R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}} I_4(0, \beta) + R_1 R_2 e^{-\frac{ks_1}{\cos \psi}} \int_0^{s_1} \varepsilon e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi}.$$

В этих равенствах B_1 и B_2 — яркость первой и второй границ соответственно. Продолжая этот процесс далее, и подставляя полученные таким образом величины $I_4(0, \beta)$, $I_3(0, s)$ и т. д. в выражение (4), а затем в (2), получим

$$I(0, \alpha) = \frac{B_1 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}} + R_1 B_2 e^{-\frac{k(s_0+s_1)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} + \frac{R_1 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}} + R_1 R_2 e^{-\frac{k(s_0+s_1)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} \times \\ \times \int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} + \int_0^{s_0} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi};$$

* В дальнейшем индекс ν , обозначающий, что рассмотрение ведется для частоты ν спектра, будем опускать.

$$\left(0 \leq \alpha \leq \arcsin \frac{r_1}{r}\right). \quad (5)$$

Для второго случая последовательно находим

$$I(s_0, \alpha) = B_2 + R_2 \left[e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}} I_1(s_2, \beta) + R_2 \int_0^{s_2} e e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \right];$$

$$I(s_2, \beta) = B_2 + R_2 \left[e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}} I_2(s_2, \beta) + R_2 \int_0^{s_2} e e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \right].$$

Аналогично можно записать выражения для $I_2(s_2, \beta)$, $I_3(s_2, \beta)$ и т. д., так что окончательно получим

$$I(0, \alpha) = \frac{B_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}}} + \frac{R_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}}} \int_0^{s_2} e e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} +$$

$$+ \int_0^{s_2} e e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi}; \quad \left(\arcsin \frac{r_1}{r} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}\right). \quad (6)$$

До сих пор мы рассматривали излучение, поступающее в точку O слева. Аналогично вычисляется интенсивность в противоположном направлении. Используя обозначения рис. 1, β , найдем

$$I(0, \alpha) = \frac{B_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} + B_1 R_2 \frac{e^{-\frac{k(s_0+s_2)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} +$$

$$+ \left[\frac{R_1 R_2 e^{-\frac{k(s_0+s_2)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} + \frac{R_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} \right] \int_0^{s_2} e(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} +$$

$$+ \int_0^{s_2} e(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi}; \quad \left(0 \leq \alpha \leq \arcsin \frac{r_1}{r}\right) \quad (7)$$

и, наконец (см. рис. 1, γ)

$$I(0, \alpha) = \frac{B_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}}} + \frac{R_2 e^{-\frac{ks_0}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}}} \int_0^{s_2} e(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} +$$

$$+ \int_0^{s_2} e(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi}; \quad \left(\arcsin \frac{r_1}{r} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}\right). \quad (8)$$

Для определения вектора радиации воспользуемся равенствами

$$E_v(r) = \int_{\omega} [I_1(r, \alpha, \psi) - I_2(r, \alpha, \psi)] \cos \alpha \cos \psi d\omega;$$

$$E(r) = \int_{v=0}^{\infty} E_v(r) dv, \quad (9)$$

где I_1 и I_2 — соответственно спектральная интенсивность радиации, приходящей слева и справа к точке O в направлении, определяемом углами α и ψ .

Подставив выражения (5) — (8), найдем

$$E_v(r) = E_v^{(1)}(r) + E_v^{(2)}(r), \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} E_v^{(1)}(r) = & 4 \int_{\alpha=0}^{\alpha_{\text{нр}}} \int_{\psi=0}^{\pi/2} \left\{ B_1 \left(\frac{e^{-\frac{ks_{01}}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} - \frac{R_2 e^{-\frac{k(s_{01}+s_1)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} \right) + \right. \\ & + B_2 \left(-\frac{e^{-\frac{ks_{02}}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} + \frac{R_1 e^{-\frac{k(s_{01}+s_1)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} \right) + \\ & + \frac{R_1 e^{-\frac{ks_{01}}{\cos \psi}} - R_2 R_2 e^{-\frac{k(s_{01}+s_1)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_1}{\cos \psi}}} \int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} + \\ & + \frac{R_1 R_2 e^{-\frac{k(s_{02}+s_2)}{\cos \psi}} - R_2 e^{-\frac{ks_{02}}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2ks_2}{\cos \psi}}} \int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} + \\ & \left. + \int_0^{s_{01}} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} - \int_0^{s_{02}} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \right\} \cos \alpha \cos^2 \psi d\alpha d\psi; \quad (11) \\ E_v^{(2)}(r) = & 4 \int_{\alpha=\alpha_{\text{нр}}}^{\pi/2} \int_{\psi=0}^{\pi/2} \left\{ B_2 \left(\frac{e^{-\frac{ks_{02}}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_2}{\cos \psi}}} - \frac{e^{-\frac{ks_{04}}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{ks_4}{\cos \psi}}} \right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{R_2 e^{-\frac{k s_{01}}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{k s_2}{\cos \psi}}} \int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} - \frac{R_2 e^{-\frac{k s_{01}}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{k s_4}{\cos \psi}}} \times \\
& \times \int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} + \int_0^{s_{01}} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} - \\
& - \int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} \left. \right\} \cos \alpha \cos^2 \psi d\alpha d\psi. \quad (12)
\end{aligned}$$

В двух последних формулах величины s_{01} , s_{02} , s_{03} , s_{04} соответствуют величине s_0 на рис. 1—4 и могут быть выражены через r_1 , r_2 , r и α следующим образом

$$\begin{aligned}
s_{01} &= r \cos \alpha - \sqrt{r_1^2 - r^2 \sin^2 \alpha}; \quad s_{02} = r \cos \alpha + \sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha}; \\
s_{03} &= -r \cos \alpha + \sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha}.
\end{aligned}$$

Точно так же определяется длина остальных отрезков

$$\begin{aligned}
s_1 &= \sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{r_1^2 - r^2 \sin^2 \alpha} = s_3; \\
s_2 &= 2 \sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} = s_4.
\end{aligned}$$

Для преобразования интегралов, входящих в равенства (11) и (12), воспользуемся тем, что коэффициент излучения ε зависит только от расстояния ρ от оси цилиндра. Рассматривая интеграл по промежутку $[0, s_{01}]$ (см. рис. 1, а), находим

$$\begin{aligned}
\rho^2 &= s'^2 + r^2 - 2rs' \cos \alpha; \quad ds' = -\frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \\
\int_0^{s_{01}} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} &= - \int_r^{r_1} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(r \cos \alpha - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times \\
& \times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}. \quad (13)
\end{aligned}$$

Аналогично преобразуются остальные интегралы

$$\begin{aligned}
\int_0^{s_1} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} &= \int_{r_1}^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{r_1^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times \\
& \times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}. \quad (14)
\end{aligned}$$

$$\int_0^{s_{23}} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = \int_r^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - r \cos \alpha)}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \quad (15)$$

$$\int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = - \int_r^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \quad (16)$$

$$\int_0^{s_{22}} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = - \int_r^{\sin \alpha} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(r \cos \alpha - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} + \int_{r \sin \alpha}^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(r \cos \alpha + \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \quad (17)$$

$$\int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = - \int_{r_2}^{r \sin \alpha} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} + \int_{r \sin \alpha}^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha} + \sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \quad (18)$$

$$\int_0^{s_{24}} \varepsilon(s') e^{-\frac{ks'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = \int_r^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - r \cos \alpha)}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}; \quad (19)$$

$$\int_0^{s_2} \varepsilon(s') e^{-\frac{k s'}{\cos \psi}} \frac{ds'}{\cos \psi} = - \int_{r_1}^{r \sin \alpha} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} + \int_{r \sin \alpha}^{r_2} \frac{\varepsilon(\rho)}{\cos \psi} e^{-\frac{k(\sqrt{r_2^2 - r^2 \sin^2 \alpha} + \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})}{\cos \psi}} \times$$

$$\times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}}. \quad (20)$$

С целью дальнейшего преобразования вектора радиации произведем замену переменных $\sin \alpha = z$. Кроме того, приняв во

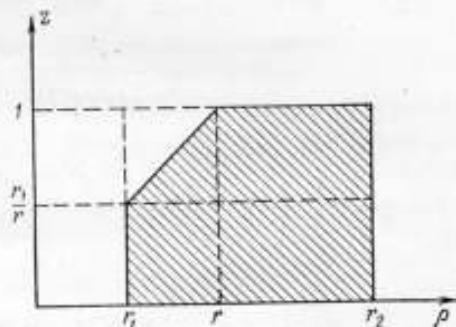


Рис. 2. Область интегрирования, используемая в выражении (21).

внимание, что интегрирование по z и ρ производится внутри области, указанной на рис. 2 (для фиксированного значения r), изменим порядок интегрирования по z и ρ . После всех преобразований получим

$$E_v(r) = 4B_1 \int_{z=0}^{r_1/r} \hat{f}_1(r, z) dz + 4B_2 \int_{z=0}^{r_1/r} \hat{f}_2(r, z) dz +$$

$$+ 4B_2 \int_{z=r_1/r}^1 \hat{f}_3(r, z) dz + 4 \int_{\rho=r_1}^{\rho=r_2} \varepsilon(\rho) k(r, \rho) d\rho, \quad (21)$$

где

$$k(r, \rho) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} \left(\int_{z=0}^{r_1/r} \left[\frac{R_1 e^{-\frac{k(v_2-v_1)}{\cos \psi}} \left(1 - R_2 e^{-\frac{2k(v_2-v_1)}{\cos \psi}} \right)}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_2-v_1)}{\cos \psi}}} e^{-\frac{k(v_2-v_2)}{\cos \psi}} - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{R_2 e^{-\frac{k(v_2-v_2)}{\cos \psi}} \left(1 - R_1 e^{-\frac{2k(v_2-v_1)}{\cos \psi}} \right)}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_2-v_1)}{\cos \psi}}} e^{-\frac{k(v_2-v_2)}{\cos \psi}} - e^{-\frac{k(v_2-v_2)}{\cos \psi}} \right] \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{dz}{\sqrt{\rho^2 - r^2 z^2}} + \int_{z=\frac{r_1}{r}}^z \left[\frac{R_2}{1 - R_2 e^{-\frac{2k v_2}{\cos \psi}}} \left(e^{-\frac{k(v_3 + 2v_2 - v_4)}{\cos \psi}} + \right. \right. \\
& \left. \left. + e^{-\frac{k(v_3 + 2v_2 + v_4)}{\cos \psi}} \right) - \frac{R_2}{1 - R_2 e^{-\frac{2k v_2}{\cos \psi}}} \left(e^{-\frac{k(-v_3 + 2v_2 - v_4)}{\cos \psi}} + \right. \right. \\
& \left. \left. + e^{-\frac{k(-v_3 + 2v_2 + v_4)}{\cos \psi}} \right) + e^{-\frac{k(v_3 - v_4)}{\cos \psi}} + e^{-\frac{k(v_4 + v_4)}{\cos \psi}} \right] \frac{dz}{\sqrt{\rho^2 - r^2 z^2}} \times \\
& \times \rho \cos \psi d\psi; \quad (\rho \leq r). \quad (22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k(r, \rho) = & \int_{\psi=0}^{\pi/2} \left(\int_{z=0}^{r_1/r} \left[\frac{R_1 e^{-\frac{k(v_3 - v_1)}{\cos \psi}} \left(1 - R_2 e^{-\frac{2k(v_2 - v_2)}{\cos \psi}} \right)}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_4 - v_1)}{\cos \psi}}} e^{-\frac{k(v_4 - v_1)}{\cos \psi}} - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{R_2 e^{-\frac{k(v_2 - v_3)}{\cos \psi}} \left(1 - R_1 e^{-\frac{2k(v_2 - v_3)}{\cos \psi}} \right)}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_2 - v_1)}{\cos \psi}}} e^{-\frac{2k(v_2 - v_4)}{\cos \psi}} + e^{-\frac{k(v_4 - v_2)}{\cos \psi}} \right] \frac{dz}{\sqrt{\rho^2 - r^2 z^2}} + \right. \\
& \left. + \int_{z=\frac{r_1}{r}}^1 \left[\frac{R_2}{1 - R_2 e^{-\frac{2k v_2}{\cos \psi}}} \left(e^{-\frac{k(v_3 + 2v_2 - v_4)}{\cos \psi}} + e^{-\frac{k(v_3 + 2v_2 + v_4)}{\cos \psi}} - \right. \right. \\
& \left. \left. - e^{-\frac{k(2v_2 - v_3 - v_4)}{\cos \psi}} - e^{-\frac{k(2v_2 - v_3 + v_4)}{\cos \psi}} \right) - e^{-\frac{k(v_2 + v_4)}{\cos \psi}} + \right. \\
& \left. \left. + e^{-\frac{k(v_4 - v_2)}{\cos \psi}} \right] \frac{dz}{\sqrt{\rho^2 - r^2 z^2}} \right) \cos \psi d\psi; \quad (\rho > r); \quad (23)
\end{aligned}$$

$$f_1(r, z) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} \frac{e^{-\frac{k(v_3 - v_1)}{\cos \psi}} - R_1 e^{-\frac{k(2v_2 - v_1 - v_2)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_2 - v_1)}{\cos \psi}}} \cos^2 \psi d\psi; \quad (24)$$

$$f_2(r, z) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} \frac{R_1 e^{-\frac{k(v_2 - 2v_1 + v_3)}{\cos \psi}} - e^{-\frac{k(v_2 - v_3)}{\cos \psi}}}{1 - R_1 R_2 e^{-\frac{2k(v_2 - v_1)}{\cos \psi}}} \cos^2 \psi d\psi; \quad (25)$$

$$f_3(r, z) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} \frac{e^{-\frac{k(v_2 + v_4)}{\cos \psi}} - e^{-\frac{k(v_2 - v_3)}{\cos \psi}}}{1 - R_2 e^{-\frac{2kv_2}{\cos \psi}}} \cos \psi^2 d\psi;$$

$$v_1 = \sqrt{r_1^2 - r^2 z^2}; \quad v_2 = \sqrt{r_2^2 - r^2 z^2}; \quad v_3 = \sqrt{r^2 - r^2 z^2}; \quad (26)$$

$$v_4 = \sqrt{\rho^2 - r^2 z^2};$$

Основные уравнения лучисто-кондуктивного теплообмена в цилиндрическом слое

Расчет температурного поля в цилиндрическом слое можно выполнить, решая уравнение $\text{div}(\vec{q} + \vec{E}) = 0$, выражающее закон сохранения энергии. Запишем его в цилиндрических координатах

$$\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} [r(q + E)] \right\} = 0, \quad (27)$$

где $q = -\lambda \frac{dT(r)}{dr}$ и E — потоки тепловой и лучистой энергий.

Как и для случая плоского слоя*, будем считать заданными температуру на «горячей» границе $T_1 = T(r_1)$ и полный поток энергии на этой же поверхности.

Проинтегрировав дважды равенство (27) и обозначив $\theta(r) = T_1 - T(r)$, получим

$$\lambda \theta(r) = Q \ln \frac{r}{r_1} - \int_{r_1}^r E(r) dr. \quad (28)$$

Прежде, чем преобразовывать это уравнение, рассмотрим вектор радиации изотермического слоя, который тождественно равен нулю. Пусть температура слоя всюду одинакова и равна T_1 . Тогда

$$E(r) \Big|_{r=r_1} \equiv 0 = 4B_1(T_1) \int_{z=0}^{\frac{r_1}{r}} f_1(r, z) dz + 4B_2(T_1) \int_{z=0}^{\frac{r_1}{r}} f_2(r, z) dz +$$

$$+ 4B_2(T_1) \int_{z=\frac{r_1}{r}}^1 f_3(r, z) dz + 4 \int_{\rho=r_1}^{\rho=r_2} \varepsilon(r_1) k(r, \rho) d\rho. \quad (29)$$

* См. сноску на стр. 290.

Вычтем это равенство из (21)

$$E(r) = 4[B_2(T_2) - B_2(T_1)] \int_{z=0}^{\frac{r_1}{r}} f_2(r, z) dz + 4[B_2(T_2) - B_2(T_1)] \times \\ \times \int_{z=\frac{r_1}{r}}^1 f_3(r, z) dz + 4 \int_{\rho=r_1}^{\rho=r_2} [\varepsilon(\rho) - \varepsilon(r_1)] k(r, \rho) d\rho \quad (30)$$

и обозначим

$$\int_{r_1}^r \int_{z=0}^{\frac{z}{r}} f_2(t, z) dz dt = F_1(z); \quad (31)$$

$$\int_{r_1}^r \int_{z=\frac{r_1}{r}}^1 f_3(t, z) dz dt = F_2(r); \quad (32)$$

$$\int_{r_1}^r k(t, \rho) dt = k_1(r, \rho).$$

После этого основное нелинейное интегральное уравнение, описывающее температурное поле цилиндрического слоя в условиях лучисто-кондуктивного теплообмена, можно представить в виде

$$\lambda \theta(r) = Q \ln \frac{r}{r_1} - 4 \int_{v=0}^{\infty} \left\{ [B_2(v, T_2) - B_2(v, T_1)] [F_1(r) + F_2(r)] + \right. \\ \left. + \int_{\rho=r_1}^{\rho=r_2} [\varepsilon_v(\rho) - \varepsilon_v(r_1)] k_1(r, \rho) d\rho \right\} dv. \quad (33)$$

Это уравнение допускает те же две модификации, что и основное уравнение плоского слоя. Первая из них основана на введении усредненных по спектру оптических свойств среды («серое» приближение) и приводит к более простому нелинейному интегральному уравнению. Приняв границы слоя непрозрачными и обозначив их степень черноты ε_1 и ε_2 , а также выразив величины $B_2(v, T_1)$, $B_2(v, T_2)$ и ε_v через функцию Планка, найдем, что в «сером» приближении интегрирование по v может быть выполнено. В результате приходим к уравнению

$$\lambda \theta(r) = Q \ln \frac{r}{r_1} - 4 \frac{n^2 \sigma}{\pi} \varepsilon_2 (T_2^4 - T_1^4) [F_1(r) + F_2(r)] - \\ - \frac{4kn^2\sigma}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} [T^4(\rho) - T_1^4] k_1(r, \rho) d\rho, \quad (34)$$

где n — показатель преломления материала.

Вторая модификация нелинейного уравнения (33) является продолжением первой и заключается в дальнейшем упрощении уравнений. Проведя линеаризацию уравнения (34) на основе приближенных равенств

$$T_1^4 - T_2^4 \approx 4T_1^3 \Delta T \text{ и } T_1^4 - T^4(\rho) \approx \frac{4\theta(\rho)}{T_1},$$

приходим к следующему линейному интегральному уравнению типа Фредгольма II рода

$$\begin{aligned} \theta(r) = & \frac{Q}{\lambda} \ln \frac{r}{r_1} + \frac{16n^2\sigma T_1^3}{\pi\lambda} \varepsilon_2 \Delta T [F_1(r) + F_2(r)] + \\ & + \frac{16kn^2\sigma\pi^2}{\pi\lambda} \int_{r_1}^r \theta(\rho) k_1(r, \rho) d\rho. \end{aligned} \quad (35)$$

Основываясь на результатах изучения лучисто-кондуктивного теплообмена в плоском слое, можно утверждать, что при обычных условиях, когда не применяются чрезвычайно интенсивные потоки энергии, температурные перепады на слое невелики. В этом случае линеаризация нелинейного интегрального уравнения (34) не вносит существенных искажений в распределение температур, и решая уравнения (35), можно с достаточной точностью определить температурное поле в цилиндрическом слое полупрозрачного материала. Более того, при малых коэффициентах отражения границ и небольших значениях оптической толщины слоя $\tau_0 = = k(r_2 - r_1)$ интегральный член уравнения (35) составляет малую долю основной функции, определяемой первыми двумя слагаемыми. Так как в этом случае доминирующей является радиация границ слоя, а не самой среды, то свободная функция в (35) играет главную роль и может служить хорошим приближением при описании температурного поля в материале. То же самое наблюдается и в плоском слое*.

В силу громоздкости выражений, определяющих ядро уравнения (35), найти его аналитическое решение не представляется возможным. Численное решение может быть получено при условии применения квадратурной формулы Маркова. Нелинейные уравнения (33) и (34) принадлежат к тому же классу, что и нелинейные уравнения для плоского слоя*. Численное решение (33) и (34) с применением квадратурных формул и метода Ньютона, как и в случае плоского слоя, может быть получено с помощью ЭВМ, но при больших затратах машинного времени.

Среда с абсолютно черными границами

Сложность полученных выше интегральных уравнений в значительной степени определяется наличием отражения на границах области. В то же время на практике часты случаи, когда ограничивающие цилиндрический слой поверхности имеют малый

* См. сноску на стр. 290.

коэффициент отражения. В таких условиях, не допуская большой погрешности, можно считать, что интенсивность излучения вблизи границ не зависит от направления и определяется спектральной яркостью излучения абсолютно черного тела при температуре, равной температуре рассматриваемой границы. Изменив таким образом физическую модель процесса, можно существенно упростить уравнение, описывающее температурное поле в полупрозрачной среде с цилиндрической геометрией. В данном случае не будем определять перенос излучения, а найдем вектор радиации, исходя из определения его как суммарного потока лучистой энергии, пересекающего единичную площадку, находящуюся в точке рассмотрения перпендикулярно радиусу-вектору и параллельно оси цилиндра, т. е.

$$E = E_1 + E_2 + E_3, \quad (36)$$

где E_1 и E_2 — излучения внутренней и внешней границ; E_3 — собственное излучение среды.

Сначала будем определять составляющую E_2 . Согласно рис. 3, а, имеем

$$E_2(r) = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\omega} n^2 I_B(v, T_2) e^{-k_v \rho} \cos \gamma d\omega dv. \quad (37)$$

Поскольку $\cos \gamma = -\cos \alpha \cos \psi$; $d\omega = \cos \psi d\psi d\alpha$, где α находится в интервале $0 \leq \alpha \leq \pi - \arcsin \frac{r_1}{r} = \alpha_1(r)$, равенство (37) можно записать

$$E_2(r) = -4 \int_{v=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\alpha_1(r)} n^2 I_B(v, T_2) \cos \alpha J(k_v l_2) d\alpha dv. \quad (38)$$

Здесь введена функция $J(x)$

$$J(x) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} e^{-\frac{x}{\cos \psi}} \cos^2 \psi d\psi \quad (39)$$

для обозначения интеграла, который нельзя выразить через элементарные функции. На его вычислении остановимся ниже.

Аналогично находим составляющую

$$E_1(r) = -4 \int_{v=0}^{\infty} \int_{\alpha=\alpha_1}^{\pi} I_B(v, T) n^2 \cos \alpha J(k_v l_1) d\alpha dv. \quad (40)$$

Величины l_1 и l_2 , соответствующие расстояниям (в плоскости рис. 3, б) от точки рассмотрения до переменной точки границы, определяются соотношениями

$$r_1^2 = l_1^2 + r^2 - 2l_1 r \cos \alpha \quad \text{и} \quad r_2^2 = l_2^2 + r^2 - 2l_2 r \cos \alpha. \quad (41)$$

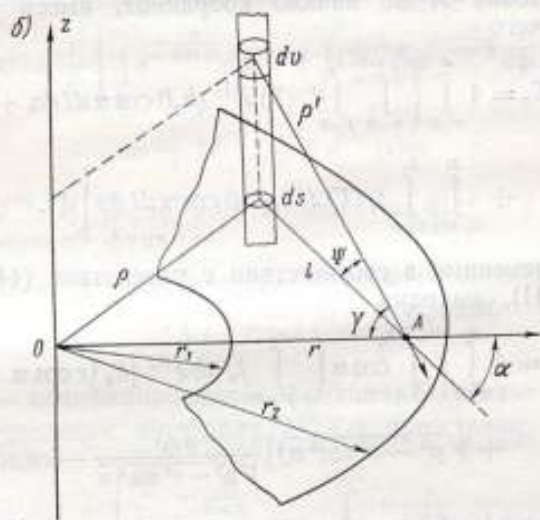
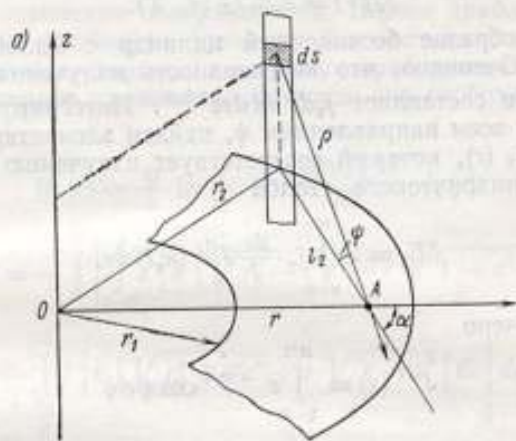


Рис. 3. Схема пространственного расположения лучей, приходящих в точку A :
 a — от элемента объема; b — от элемента поверхности.

Для определения составляющей $E_z(r)$ обратимся к рис. 3,б. Пусть $j_\nu(T)$ — спектральная плотность излучения среды, т. е.

$$j_\nu(T) = k_\nu n_\nu^2 I_B(\nu, T).$$

Выделим в образце бесконечный цилиндр с малой площадью сечения ds . Очевидно, что интенсивность излучения в точке A от объема dv составляет $j_\nu dv ds dz e^{-k_\nu \rho}$. Интегрируя по всему спектру и по всем направлениям ψ , найдем элементарный вектор радиации $\delta E_z(r)$, который соответствует излучению всего выделенного цилиндрического столба

$$\delta E_z = 2 \int_{\nu=0}^{\infty} j_\nu \frac{ds}{l} J^{(1)}(k_\nu l) dv. \quad (42)$$

Здесь обозначено

$$J^{(1)}(x) = \int_{\psi=0}^{\pi/2} e^{-x \frac{\psi}{\cos \psi}} \cos \psi d\psi \quad (43)$$

и

$$\rho^2 = l^2 + r^2 - 2lr \cos \alpha. \quad (44)$$

Принимая точку A за начало координат, имеем $ds = l dl d\alpha$, вследствие чего

$$E_z = 4 \int_{\nu=0}^{\infty} \left\{ \int_{\alpha=0}^{\alpha_1(r)} \int_{l=0}^{l_2} j_\nu(T) J^{(1)}(k_\nu l) \cos \alpha dl d\alpha + \int_{\alpha_1(r)}^{\pi} \int_{l=0}^{l_1} j_\nu(T) J^{(1)}(k_\nu l) \cos \alpha dl d\alpha \right\} dv. \quad (45)$$

Заменив переменные в соответствии с равенством (44), а также учитывая (41), находим

$$E_z = 4 \int_{\nu=0}^{\infty} \left\{ \int_{\alpha=0}^{\alpha_1(r)} \cos \alpha \left(\int_{r \sin \alpha}^{r_2} j_\nu(\rho) J^{(1)}[k_\nu(r \cos \alpha + \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})] \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} - \int_r^{r \sin \alpha} j_\nu(\rho) J^{(1)}[k_\nu(r \cos \alpha - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})] \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} \right) d\alpha + \int_{\alpha=\alpha_1(r)}^{\pi} \int_{r_1}^r j_\nu(\rho) J^{(1)}[k_\nu(r \cos \alpha - \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha})] \times \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}} d\alpha \right\} dv. \quad (46)$$

Сложив полученное выражение с (38) и (40) и подставив результат в (28), получим нелинейное интегральное уравнение для температурного поля цилиндрического слоя, ограниченного абсолютно поглощающими поверхностями. Первое приближение к его решению дает свободная функция. Осуществляя, как и в предыдущем разделе, переход к «серому» приближению и линеаризовав полученное уравнение, запишем его свободную функцию в виде

$$\vartheta_1(r) = \frac{Q}{\lambda} \ln \frac{r}{r_1} + \frac{16n^2\sigma T_1^3 \Delta T}{\pi\lambda} I_1(r), \quad (47)$$

где

$$I_1(r) = - \int_{r_1}^r \left\{ \int_{z=0}^1 J \left[k \left(\sqrt{r_2^2 - r^2 z^2} - r \sqrt{1 - z^2} \right) dz - \int_{\frac{r_1}{\rho}}^1 J \left[k \left(\sqrt{r_2^2 - r^2 z^2} + r \sqrt{1 - z^2} \right) dz \right] d\rho \right. \quad (48)$$

Интегралы $J(x)$, входящие в выражение (48) и определенные ранее формулой (39), можно выразить посредством цилиндрических функций. Представим $J(x)$ в виде суммы двух интегралов

$$J(x) = \frac{1}{2} \left[\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{x}{\cos \psi}} d\psi + x \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \psi}{\cos \psi} e^{-\frac{x}{\cos \psi}} d\psi \right] = \\ = \frac{1}{2} [J^{(2)}(x) + J^{(3)}(x)]. \quad (49)$$

Интеграл $J^{(2)}(x)$ после подстановки $(\cos \psi)^{-1} = t$ приводится к табулированной функции

$$J^{(2)}(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t \sqrt{t^2 - 1}} dt = \int_k^{\infty} K_0(t) dt, \quad (50)$$

где $K_0(t)$ — модифицированная функция Бесселя.

Для вычисления интеграла $J^{(3)}(x)$ представим его суммой двух интегралов

$$J^{(3)}(x) = x \left[\int_0^{\pi/2} \frac{e^{-\frac{x}{\cos \psi}}}{\cos \psi} d\psi - \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{x}{\cos \psi}} \cos \psi d\psi \right],$$

первый из которых равен $K_0(x)$, а второй совпадает с (43). Путем такой же подстановки получим

$$J^{(3)}(x) = x \left[\int_1^{\infty} \frac{te^{-\alpha t}}{\sqrt{t^2 - 1}} dt - \int_1^{\infty} \frac{e^{-\alpha t}}{t \sqrt{t^2 - 1}} dt \right] = x K_1(x) -$$

$$- \int_x^{\infty} K_0(t) dt \Big]. \quad (51)$$

Таким образом,

$$J(x) = \frac{1}{2} \left[xK_0(x) - x^2K_1(x) + (1+x^2) \int_x^{\infty} K_0(x) dx \right]. \quad (52)$$

Поскольку подынтегральная функция в (48) выражена через табулированные функции, $I_1(r)$ легко определить с помощью квадратурных формул, например, типа Гаусса.

Полагая в (47) $r = r_2$, найдем температурный перепад на слое

$$\Delta T = \frac{Q}{\lambda} \ln \frac{r}{r_1} \frac{1}{1 - \frac{16n^2\sigma T_1^3}{\pi\lambda} I_1(r_2)}. \quad (53)$$

С помощью этого выражения был рассчитан температурный перепад на слое из плавленого кварца, ограниченном двумя цилиндрами с радиусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ м и $r_2 = 20 \cdot 10^{-3}$ м при $T_1 = 1000^\circ$ К. Для остальных величин в (53) были приняты значения $Q = 2$ вт/м; $\lambda = 1,5$ вт/м·град; $n = 1,5$. Результаты расчета представлены в таблице, где, кроме величины ΔT , приведено значение ΔT_0 , полученное без учета радиационной составляющей теплопередачи. Вторая строка в этой таблице соответствует температурным перепадам в плоском слое при тех же исходных данных (толщина $h = 18 \cdot 10^{-3}$ м, $Q = 159$ вт/м²).

Расчетная величина, град	Слой	
	цилиндрический	плоский
ΔT	2,13	0,38
ΔT_0	3,08	1,90

Как видно из таблицы, влияние радиации в цилиндрическом слое слабее, чем в плоском. Это объясняется тем, что в рассматриваемой постановке задачи ($T_1 > T_2$) наиболее интенсивно излучающая поверхность — «горячая» стенка — в цилиндрическом слое имеет меньшую площадь, чем любая другая цилиндрическая поверхность внутри этого же слоя.

Поступила в редакцию
20. XI. 1969 г.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Обзоры

Предисловие	3
Ю. И. Александров, Б. Н. Олейник, Б. Р. Псавко, Т. Р. Усвяцева. О применении янтарной кислоты в качестве вторичного образцового вещества в калориметрии сжигания	4
И. Г. Авакова, О. А. Сергеев. Теплофизические свойства стекол	13
Ю. Р. Чашкин. О выборе образцового вещества для низкотемпературных измерений теплоемкости систем жидкость—пар	29
К. Г. Парцхаладзе. Импульсный метод измерения температуропроводности	34
В. Е. Князев, В. Д. Микина, К. А. Хрусталева. Методы и приборы в точной калориметрии растворения	48
В. В. Няконов, Л. А. Новикова. Применение кварцевых термометров в прецизионной калориметрии	58

II. Методика измерений. Установки

Ю. Л. Готлиб, Б. Н. Олейник. Установка для прецизионных измерений энергии излучения	64
А. П. Махнина, В. Д. Микина, Б. Н. Олейник, Б. Р. Псавко. Калориметр с вращающейся бомбой для прецизионных определений теплоты сгорания элементарорганических соединений	83
К. Г. Парцхаладзе, О. А. Сергеев, И. М. Френкель. Установка для точных измерений коэффициента температуропроводности тепловых изоляторов в интервале температур 100—800° С	91
О. А. Сергеев, Д. А. Татарашвили. Установка для точных измерений теплопроводности плохих проводников тепла	104
В. Г. Хлюстов, Ю. Р. Чашкин, А. М. Шавандриш. Низкотемпературный адиабатический микрокалориметр для измерения теплоемкости твердых тел	111
В. А. Замковец, И. М. Френкель. Тиристорные усилители мощности в системах автоматического регулирования температуры	116
В. А. Замковец, И. М. Френкель. Воздушный термостат для испытания приборов	122
Ю. Л. Готлиб, В. Д. Микина. Автоматическая регистрация температуры калориметра сжигания	127
Д. Я. Блантер, В. А. Кузьмин, Д. Ф. Тартаковский, Г. Г. Фишер. Применение пленочных термоприемников для измерения касательного напряжения на стенке, обтекаемой потоком жидкости	132
О. Д. Кигурадзе. Адиабатический калориметр для измерения теплоемкости при низких температурах	142

III. Исследование погрешностей

Ю. И. Александров, И. В. Кудрявцева, Н. М. Русакова, Е. В. Чепелева. Определение полноты сгорания соединений типа СНО в присутствии NO_2 в газовой фазе	148
Ю. И. Александров, Б. Н. Олейник, Т. Р. Усаяцева. Приведение теплоты сгорания органических веществ общей формулы $\text{C}_a\text{H}_b\text{C}_c$ к стандартным термодинамическим условиям	155
Б. Н. Олейник. Теплообмен в калориметрических системах. Теплопередача через неограниченную стенку	178
Е. Н. Безрукова, О. А. Сергеев, Д. А. Татарашвили. Влияние потерь тепла по термопаре на измерение температуры в твердых телах	187
В. К. Зеленюк, А. Д. Пичевский, Д. Ф. Тартаковский. Импульсное питание электрических термометров сопротивления	193
О. А. Сергеев, И. М. Френкель. Автоматическое регулирование адиабатических условий	199
Р. Г. Думова, О. А. Сергеев, Д. А. Татарашвили, Т. З. Чадович. О случайных погрешностях измерения малых разностей температур контактными термоприемниками	228
О. Д. Кигурадзе. О поправке на теплоемкость теплообменного газа при измерении теплоемкости твердых тел	237
К. Г. Парцхаладзе. Влияние бокового теплообмена на точность измерения температуропроводности пластины методом линейного разогрева	242

IV. Теплофизические исследования

Ю. А. Чистяков. Теория однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе	245
Р. Г. Думова, О. Д. Кигурадзе, О. А. Сергеев. Теплоемкость корунда в интервале $80-280^\circ\text{K}$	252
О. А. Сергеев, З. С. Сеттарова. Исследование температурной зависимости коэффициента поглощения некоторых полупрозрачных материалов	260
М. С. Гомельский, Г. Я. Коган, О. А. Сергеев, Л. И. Филатов. Теплофизические свойства некоторых промышленных стекол в интервале температур от -50 до $+400^\circ\text{C}$	267
Р. Г. Думова, Г. Я. Коган, Л. С. Митрохина, В. Л. Сочивко. Теплопроводность нормализованных марок ферритов	271
В. А. Чистяков. Влияние шероховатости поверхности на коэффициент излучения твердых тел	275
А. А. Мень, О. А. Сергеев, З. С. Сеттарова. Излучение полупрозрачных тел	280
А. А. Мень. Лучисто-кондуктивный теплообмен в цилиндрическом слое	290

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ,
ОПУБЛИКОВАННЫХ В СБОРНИКЕ

УДК 536.662 : 547.461.4

О применении янтарной кислоты в качестве
вторичного образцового вещества в калориметрии
сжигания

*Ю. И. Александров, Б. Н. Олейник,
Б. Р. Псава, Т. Р. Усвяцова*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 4—12.

Подводятся итоги определения теплоты сгорания янтарной кислоты в работах различных авторов. Наиболее точным признано значение $3019,6 \pm 1,0$ кал/г, определенное для стандартных термодинамических условий. Рассматривается вопрос о термической стойкости янтарной кислоты, а также возможное влияние полиморфизма на теплоту ее сгорания. В связи с этим предлагается строго регламентировать способ получения янтарной кислоты, используемой в качестве вторичного образцового вещества.

Таблиц 4, библиографий 38.

УДК 666.11 : 536.21

Теплофизические свойства стекла

И. Г. Авакова, О. А. Сергеев

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 13—26.

Статья содержит обзор литературы по теплофизическим свойствам силикатных стекол. Рассмотрен вопрос о влиянии структуры и состава стекла на его теплоемкость и теплопроводность. Проведен анализ наиболее надежных экспериментальных данных и их сравнение с теорией. Выполнена оценка результатов использования формул для вычисления значений теплопроводности и теплоемкости и их зависимости от температуры.

Таблиц 4, иллюстраций 3, библиографий 166.

УДК 536.63 : 536.423.1

**О выборе образцового вещества для
низкотемпературных измерений теплоемкости
систем жидкость—пар**

Ю. Р. Чашкин

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 29—33.

Сформулированы требования к образцовым веществам для низкотемпературных измерений теплоемкости систем жидкость—пар. Предлагается осуществить поиск образцового вещества среди углеводородов (в том числе галондопроизводных).

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиографий 13.

УДК 536.5.083.72

**Импульсный метод измерения
температурыпроводности**

К. Г. Парцхаладзе

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 34—45.

Излагается современное состояние теории импульсного метода измерения температурыпроводности.

Дается вывод расчетных формул с аналитическими выражениями поправок на потери тепла от образца и на конечную длительность теплового импульса. Рассмотрена поправка, связанная с инерционностью измерительной схемы. Описаны практические приемы применения выражений для поправок. Даны рекомендации для эффективного использования импульсного метода.

Таблиц 1, иллюстраций 5, библиографий 21.

УДК 536.62.083.5

**Методы и приборы в точной калориметрии
растворения**

В. Е. Князев, В. Д. Микина, К. А. Хрусталева

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 48—55.

Дана краткая характеристика образцовых веществ, применяемых в калориметрии растворения. Наиболее обширные и надежные данные имеются по КС1 и ТНАМ. Из приборов, с помощью которых производились точные измерения теплоты растворения веществ, наиболее перспективными авторами считают калориметры с компенсацией.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиографий 24.

УДК 536.51 : 536.6—187.4

**Применение кварцевых термометров
в прецизионной калориметрии**

В. В. Никонов, Л. А. Новикова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 58—61.

Рассматриваются основные типы прецизионных кварцевых калориметров. Характеристики их сравниваются с характеристиками других термоприемников, применяемых в прецизионной калориметрии.

Таблиц 1, библиографий 24.

УДК 536.33 : 536.62

**Установка для прецизионных измерений
энергии излучения**

Ю. Л. Готлиб, Б. Н. Олейник

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 64—82.

Описана установка для измерения энергии излучения в диапазоне от 0,01 до 10 дж, состоящая из приемника (калориметра) с болометрическим приемным элементом, моста постоянного тока и источника излучения. Калориметр градуируется электрическим способом на специальном стенде. Погрешность измерения составляет 1,1% для энергии от 0,1 до 10 дж и 5% для величины измеряемой энергии от 0,01 до 0,1 дж.

Таблиц 3, иллюстраций 7, библиографий 25.

УДК 536.626 : 547.2

**Калориметр с вращающейся бомбой
для прецизионных определений теплоты сгорания
элементарорганических соединений**

*А. П. Махмина, В. Д. Микина,
Б. Н. Олейник, Б. Р. Псавако*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 83—90.

Созданный калориметр с вращающейся бомбой для определения теплоты сгорания элементарорганических соединений обеспечивает возможность установления в калориметрической бомбе термодинамического и химического равновесия между всеми компонентами конечной системы.

Иллюстраций 5, библиографий 15.

УДК 536.2

**Установка для точных измерений
коэффициента температуропроводности тепло-
изоляторов в интервале температур 100—800°С**

К. Г. Парцхаладзе, О. А. Сергеев, И. М. Френкель

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 91—103.

Приводится описание образцовой установки для измерений температуропроводности теплоизоляторов в интервале 100—800°С на основе метода квазистационарного режима с учетом температурной зависимости теплофизических коэффициентов. Аппаратура состоит из высоко-температурной печи и стенда измерений и автоматического регулирования.

Показано, что применение специально разработанной конструкции образцов из стекла и кварца позволяет снизить погрешность измерений с ± 5 до $\pm 2\%$. Результаты измерений фторопласта хорошо согласуются с литературными данными.

Иллюстраций 7, библиографий 16.

УДК 536.2.08

**Установка для точных измерений
теплопроводности плохих проводников тепла**

О. А. Сергеев, Д. А. Татарашвили

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 104—110.

Создана установка, позволяющая измерять теплопроводность в интервале температур от -180 до 250°C . Применен стационарный метод радиального теплового потока. Анализируются погрешности измерений. Показано, что принципы суперпозиции температурных полей (начального и конечного, созданного внутренним нагревателем) позволяет снизить погрешности измерений. Измерена теплопроводность полиметилметакрилата.

Иллюстраций 6, библиографий 9.

УДК 536.63 : 536.62—187.4

**Низкотемпературный адиабатический микрокалориметр
для измерения теплоемкости твердых тел**

В. Г. Хлюстов, Ю. Р. Чашкин, А. М. Шавандрин

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 111—115.

Описан адиабатический калориметр, в котором в отличие от существующих конструктивных схем термометр вынесен на адиабатическую оболочку, что позволяет измерять теплоемкость малых количеств веществ. Масса контейнера равна $3,8$ г, внутренний объем — 3 см³. Как показали измерения теплового эквивалента, среднеквадратическое отклонение не превышает $0,4\%$.

Иллюстраций 2, библиографий 2.

УДК 536.5—52.621.375.4

Тиристорные усилители мощности
в системах автоматического регулирования
температуры

В. А. Замковец, И. М. Френкель

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
116—121.

Приведены электрические схемы тиристорных усилителей, разработанных во ВНИИМ, с указанием номиналов всех элементов схем. Даны конкретные рекомендации по монтажу, наладке и эксплуатации тиристорных усилителей.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиографий 4.

УДК 536.582.1

Воздушный термостат для испытания приборов

В. А. Замковец, И. М. Френкель

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
122—126.

Описывается конструкция термостата и приводится расчет основных его узлов. Схема автоматического регулирования обеспечивает поддержание температуры в термостате и изменение ее по любой программе в интервале 30—80° С.

Иллюстраций 2.

УДК 536.626.087

Автоматическая регистрация температуры калориметра
сжигания

Ю. Л. Готлиб, В. Д. Микина

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
127—131.

Описано устройство, позволяющее автоматически управлять калориметрическим опытом и записывать температуру калориметра на ленте регистрирующего прибора в виде непрерывной ломаной линии. Температурный подъем калориметра находится в пределах 3 град и определяется с погрешностью $\pm 0,4\%$.

Иллюстраций 3.

УДК 536.2 — 416 : 620.172.21

**Применение пленочных термодатчиков
для измерения касательного напряжения на стенке,
обтекаемой потоком жидкости**

*Д. Я. Блантер, В. А. Кузьмин,
Д. Ф. Тартаковский, Г. Г. Фишер*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
132—141.

Рассматривается возможность применения пленочного термодатчика для измерения касательных напряжений на стенке, обтекаемой потоком жидкости. Описан метод градуировки пленочных термодатчиков в комплекте с термоэлеметром постоянной температуры в единицах касательного напряжения. Оценены погрешности градуировки и измерения касательных напряжений.

Таблиц 1, иллюстраций 8, библиографий 6.

УДК 536.63 : 536.62

**Адиабатический калориметр для измерения теплоемкости
при низких температурах**

О. Д. Кисурадзе

Труды метрологических институтов СССР. Исследование
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
142—147.

Описывается адиабатический калориметр, предназначенный для измерения теплоемкости плохих проводников тепла в виде гранул в диапазоне температур 10—300° К, а также методика подготовки к опыту и проведения эксперимента. Конструкция калориметра обеспечивает хорошую воспроизводимость условий проведения градуировочного и рабочего опытов. Значительно уменьшается время, затрачиваемое на перезарядку вещества.

Иллюстраций 3, библиографий 3.

УДК 536.626 : 543.27

**Определение полноты сгорания соединений типа СНО
в присутствии NO₂ в газовой фазе**

*Ю. Н. Александров, И. В. Кудрявцева,
Н. М. Русакова, Е. В. Челлева*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
148—154.

Исследована поглотительная способность ангидрида и пятиоксида фосфора по отношению к CO₂ и NO₂.

Предложена схема абсорбционного газового анализа на CO₂ продуктов сгорания бензойной кислоты в калориметрической бомбе при наличии в смеси двуоксида азота. Разработан метод газового анализа, позволяющий с точностью до 0,01% определить содержание CO₂ и NO₂ при их совместном присутствии.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиографий 18.

УДК 536.662 : 547.2

Приведение теплоты сгорания органических веществ общей формулы $C_aH_bO_c$ к стандартным термодинамическим условиям

Ю. И. Александров, Б. Н. Олейник, Т. Р. Усвяцева

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 155—177.

Проверена методика приведения теплоты сгорания вещества общей формулы $C_aH_bO_c$ к стандартным условиям. Внесены изменения в уравнения состояния для O_2 и смеси O_2-CO_2 . Предложен новый метод расчета растворимости CO_2 и O_2 в водном растворе HNO_3 из смеси O_2-CO_2 . Изменена методика определения поправки на окисление азота и уточнены значения отдельных физических констант. Все эти изменения позволили уточнить значения поправок Уошберна.

Таблиц 9, иллюстраций 1, библиографий 33.

УДК 536.24 : 536.62

Теплообмен в калориметрических системах.
Теплопередача через неограниченную стенку

Б. Н. Олейник

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 178—186.

Рассматривается теплопередача через неограниченную пластину (одномерная задача) при различных крайних условиях: заданная температура на одной поверхности и теплообмен по закону Ньютона на второй при постоянной и изменяющейся температуре среды.

Полученные выражения для температурного поля пластины предлагается использовать при вычислении поправок на теплообмен в калориметрических измерениях.

Библиографий 6.

УДК 536.532 : 536.5.088

Влияние потерь тепла по термопаре на измерение температуры в твердых телах

*Е. Н. Безрукова, О. А. Сергеев,
Д. А. Татарашвили*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 187—192.

Рассматриваются погрешности измерения температуры внутри твердого образца, вызванные утечками теплового потока по электродам термопар. Методом Грина решается задача об искажении температурного поля термопарой, которая является отрицательным источником (стоком) тепла конечных размеров. Получено простое аналитическое выражение для расчета погрешности. Применение формулы иллюстрируется на примере измерения температуры при определении теплопроводности плохих проводников тепла.

Таблиц 1, иллюстраций 1, библиографий 7.

УДК 536.531.084.872

**Импульсное питание электрических термометров
сопротивления**

*В. К. Зеленюк, А. Д. Пинчевский,
Д. Ф. Тартаковский*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
193—198.

Приведено решение уравнения теплопроводности для неограниченного цилиндра при питании его прямоугольными импульсами тока. Рассматривается зависимость измерительного тока и чувствительности термометра сопротивления от скважности и частоты следования прямоугольных импульсов. Импульсное питание необходимо в тех случаях, когда наряду с точностью, требуется высокая чувствительность измерителя.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиографий 4.

УДК 536.54.088.7

Автоматическое регулирование адиабатических условий

О. А. Сергеев, И. М. Френкель

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области тепловых измерений, вып. 122 (189), 1971 г., стр.
199—227.

Анализируются погрешности, связанные с теплообменом между контейнером и адиабатической оболочкой при измерении тепловых величин калориметрами. Вводится интегральный критерий оценки погрешности и оценивается погрешность при различных законах регулирования. Полученные расчетные соотношения позволяют синтезировать системы автоматического регулирования в зависимости от требований к точности калориметрического опыта. Описаны конкретные схемы автоматического регулирования адиабатических условий, а также термостатирования и программного управления тепловыми режимами при теплофизических и термохимических исследованиях.

Таблиц 2, иллюстраций 20, библиографий 24.

УДК 536.51.072.2.088

**О случайных погрешностях измерения малых разностей
температур контактными термодатчиками**

*Р. Г. Дулова, О. А. Сергеев,
Д. А. Татарашвили, Т. Э. Чадович*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования
в области магнитных измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр.
228—236.

Рассмотрены случайные погрешности измерения малых разностей температур контактными термодатчиками (платиновыми термометрами сопротивления и термопарами).

Показано, что наибольшая погрешность измерения получается при измерении пространственной и пространственно-временной разности температур двумя термоприемниками.

Таблиц 2, библиографий 6.

УДК 536.532 : 536.5.088

О поправке на теплоемкость газа при изменении теплоемкости твердых тел

О. Д. Кисурадзе

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 237—241.

При наполнении теплообменным газом пустого и наполненного веществом контейнера при одинаковых давлениях в точных калориметрических измерениях приходится вводить поправки на теплоемкость в связи с различным количеством газа в этих двух случаях. Эта поправка сводится к нулю, если в экспериментах с пустым и наполненным контейнером вводить теплообменный газ при различных давлениях. Приводится расчетная формула для нужных давлений.

Таблиц 1, библиографий 2.

УДК 536.24.082.61

Влияние бокового теплообмена на точность измерения температуропроводности пластины методом линейного разогрева

К. Г. Парцхаладзе

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 242—244.

В работе решена задача двумерного температурного поля пластины при линейной симметрии разогрева ее плоских поверхностей и граничном условии I рода на боковой поверхности. Получена поправка к расчетной формуле температуропроводности на боковые потери тепла.

Библиографий 3.

УДК 535.214.4 : 533.5

Теория однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе

Ю. А. Чистяков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 245—251.

Вычислена сила, действующая на крылышко однопластинчатого радиометра в сильно разреженном газе, т. е. когда длина свободного пробега молекул газа значительно больше характерного линейного размера крылышка и, соответственно, число Киудсена намного больше единицы.

Для вычислений используются две известные схемы взаимодействия молекул газа с твердой стенкой — Кнудсена и Максвелла — Смолуховского.

Получена аналитическая связь между коэффициентами аккомодации энергии и диффузного отражения.

Библиографий 2.

УДК 536.63 : 621.921.33

Теплоемкость корунда в интервале 80—280° К

Р. Г. Думова, О. Д. Кизурадже, О. А. Сергеев

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 252—259.

Приведены результаты измерения теплоемкости c_p корунда чистотой 99,97% на низкотемпературной калориметрической установке ВНИИФТРИ. Анализируются основные погрешности измерений. Сравнение полученных результатов с данными НБС показывает расхождение, достигающее 1,3%.

Таблиц 1, иллюстраций 3, библиографий 6.

УДК 535.341.08 : 536.5

Исследование температурной зависимости коэффициента поглощения некоторых полупрозрачных материалов

О. А. Сергеев, Э. С. Сеттарова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 260—266.

Создана установка, позволяющая измерять коэффициент поглощения полупрозрачных твердых веществ в интервале температур 20—800° С. Определена температурная зависимость спектрального коэффициента излучения кварцевых стекол марок КВ и КИ, оптических стекол марок К8 и ТФ1 и полиметилметакрилата в диапазоне волновых чисел от 2000 до 10 000 см^{-1} .

Иллюстраций 6.

УДК 536.63 : 666.1

Теплофизические свойства некоторых промышленных стекол

*М. С. Гомельский, Г. Я. Коган,
О. А. Сергеев, Л. И. Филатов*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 267—270.

Приводятся экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, а также удельной теплоемкости стекол 24 стандартных марок. Измерения выполнены в интервале температур от -50 до +400° С.

Таблиц 3, библиографий 2.

УДК 536.21 : 621.318.13

Теплопроводность нормализованных марок ферритов

*Р. Г. Думова, Г. Я. Коган,
Л. С. Митрохина, В. Л. Сочинко*

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 271—274.

Приведены значения теплопроводности нормализованных марок ферритов-шпинелей при комнатной температуре и ферритов-гранатов в диапазоне 200—650° К. Теплопроводность измерена на α -калориметре ЛИТМО. Эксперимент показал, что в соответствии с теорией теплопроводность иттриевых гранатов выше температуры Дебая подчиняется закону $T = \text{const}$. По мере увеличения количества присадок теплопроводность иттриевых гранатов вначале падает, а затем растет, что характерно для твердых растворов.

Полученные данные могут быть использованы как справочные при проектировании радиотехнических схем. Таблиц 1, иллюстраций 2, библиографий 7.

УДК 531.717 : [539.2 : 539.16]

Влияние шероховатости поверхности на коэффициент излучения твердых тел

В. А. Чистяков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 275—279.

Исследовано влияние шероховатости на индикатрисе интегрального излучения микрошероховатых поверхностей твердых тел. Приведены результаты измерения углового интегрального коэффициента излучения образцов из нержавеющей стали, обработанных шлифовкой при комнатной температуре и при 150° С. Полученные данные сравниваются с литературными.

Иллюстраций 2, библиографий 7.

УДК 536.33

Излучение полупрозрачных тел

А. А. Мень, О. А. Сергеев, Э. С. Сеттарова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 129 (189), 1971 г., стр. 289—293.

Показано, что коэффициент излучения полупрозрачных веществ не является их физическим свойством, так как он зависит от геометрии тела и внешних условий. Чтобы знать поле излучения на внешней поверхности нагретого тела, необходимо решить задачу лучисто-кон-

дуктивного теплообмена для тел различной конфигурации. Физическими свойствами полупрозрачных веществ, определяющими поле излучения, являются их оптические и теплофизические характеристики.
Иллюстраций 1, библиографий 28.

УДК 536.24

Лучисто-кондуктивный теплообмен в цилиндрическом слое

А. А. Мень

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, вып. 128 (189), 1971 г., стр. 290—306.

Исследуется процесс сложного энергообмена в полупрозрачной среде, ограниченной двумя цилиндрическими поверхностями. Коэффициенты отражения границ, а также температура одной из них и полный поток энергии через среду считаются заданными. Получено аналитическое выражение вектора радиации цилиндрического слоя и на его основе сформулировано интегральное уравнение, описывающее температурное поле слоя. Анализируются свойства этого уравнения и рассматриваются его более простые модификации. Результаты сравниваются с полученными для плоского слоя.

Таблиц 1, иллюстраций 7.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 128 (189)

Редактор *Н. Н. Александрова*
Техн. редактор *З. Г. Вагер*
Корректор *Е. Я. Фарберова*

Сдано в набор 20/IV 1971 г. Подписано в печать 8/VII 1971 г.
Бумага типogr. № 1. Формат бумаги 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 20
Уч.-изд. л. 24,5. М-43205 Тираж 1500 экз. Цена 2 р. 36 коп.
Заказ 1124

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

Москва, К-1, ул. Щусева, 4

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, Ленинград, ул. Моисеенко, 10

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
58	9-я сверху	$\pm (10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-4})$ град	$\pm (10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-4})$ град
148	2-я сверху	CHO	$C_6H_6O_6$
162	Табл. 3	B	g
271	16-я сверху	$\pm 7\%$	$\pm 8\%$
291	2-я снизу	не зависит	зависит
301	5-я сверху	$\approx \frac{4\theta(\rho)}{T_1}$	$\approx 4T_1^3 \theta(\rho)$
301	Формула (35)	$\dots + \frac{16\pi^2 \sigma \lambda^3}{\pi \lambda}$	$\dots + \frac{16\pi^2 \sigma T_1^3}{\pi \lambda}$

Сборник. Исследования в области тепловых измерений. Выпуск 129 (189). Заказ 1124.

дуктивного теплообмена для тел различной конфигурации. Физическими свойствами полупрозрачных веществ, определяющими поле излучения, являются их оптические и теплофизические характеристики.

Иллюстраций 1, библиографий 28.

УДК 536.24

Лучисто-кондуктивный теплообмен в цилиндрическом слое

А. А. Мень

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства
Свойства	Свойства	Свойства	Свойства

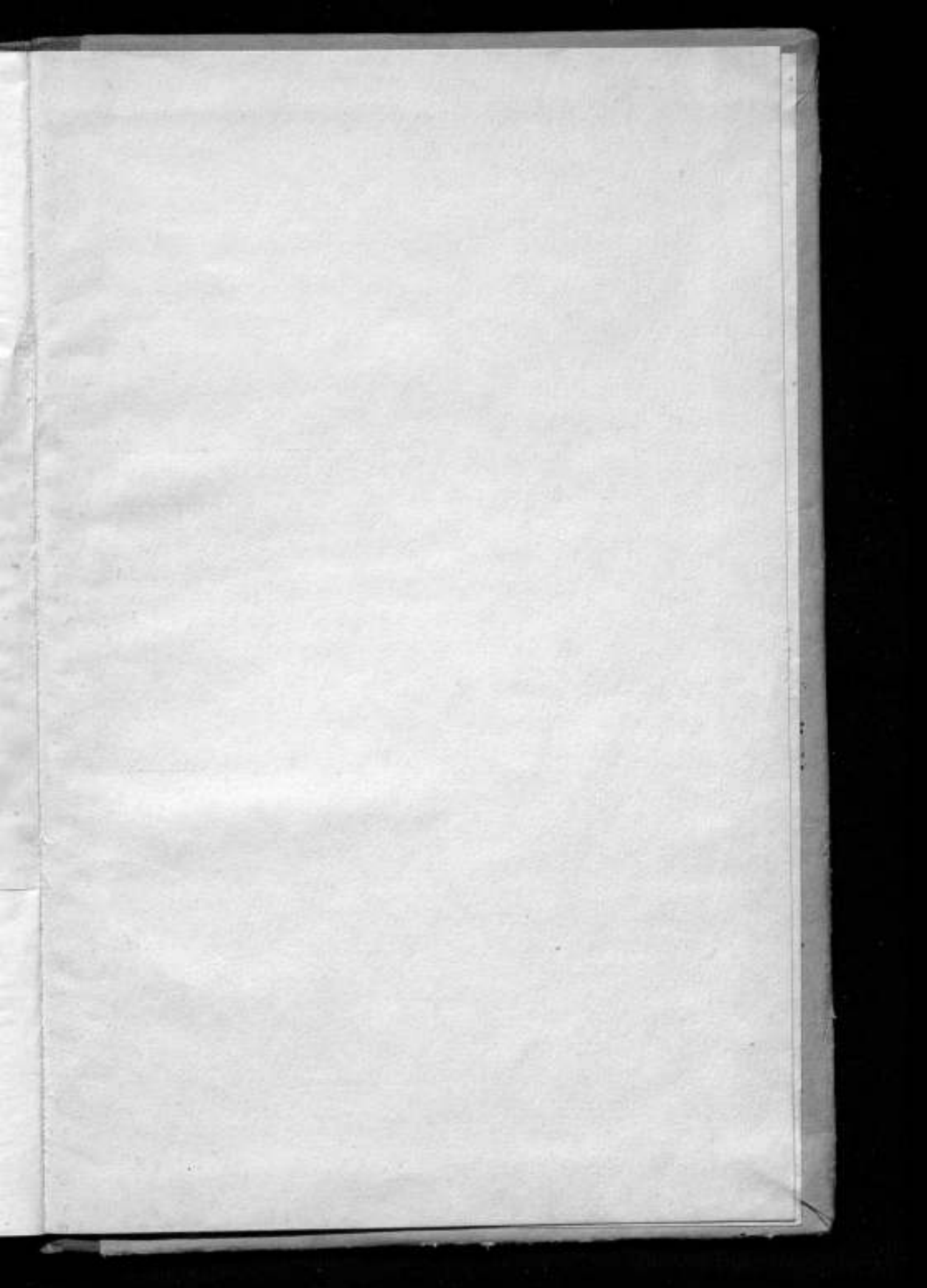
Свойства

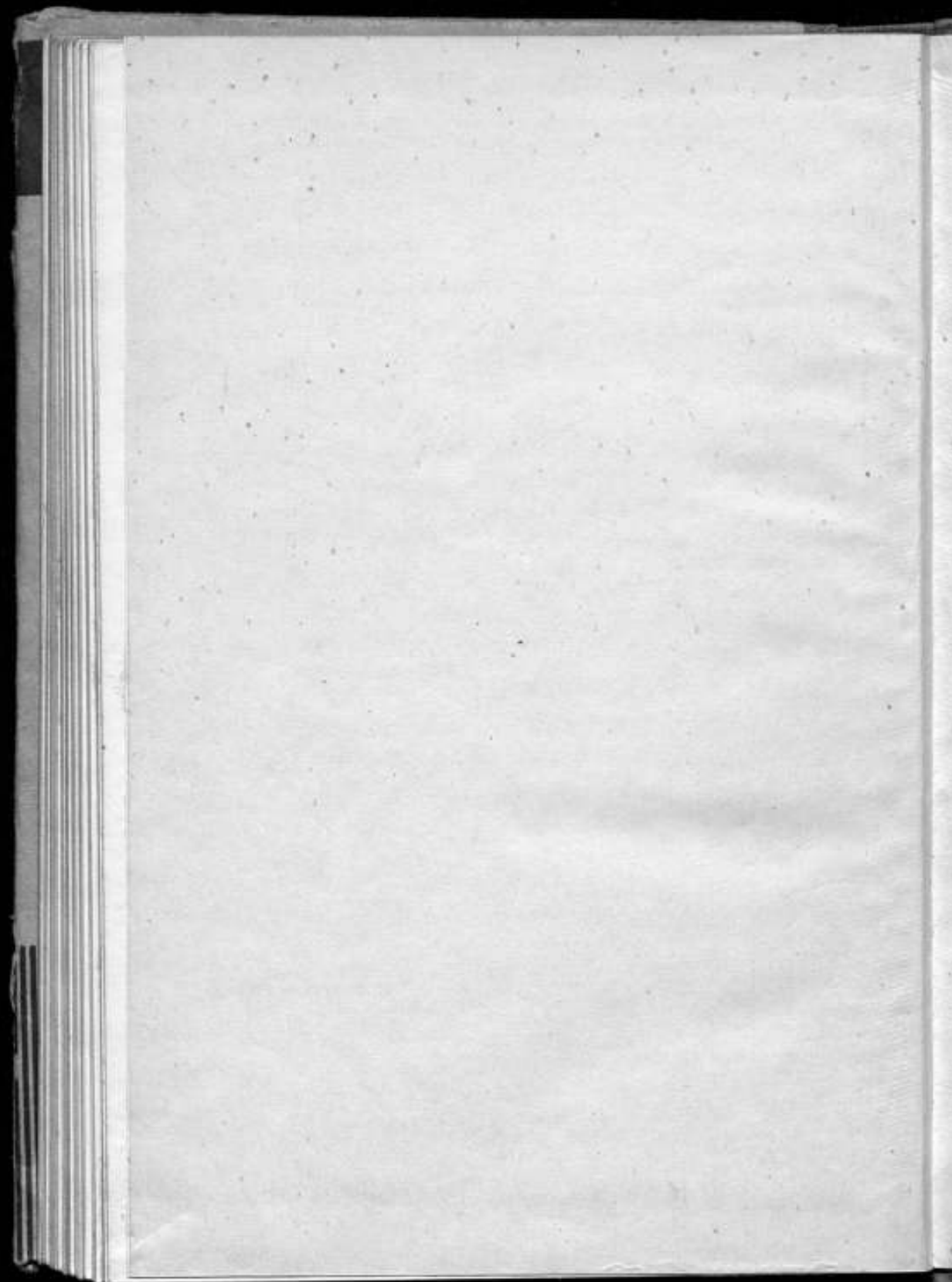
корректор

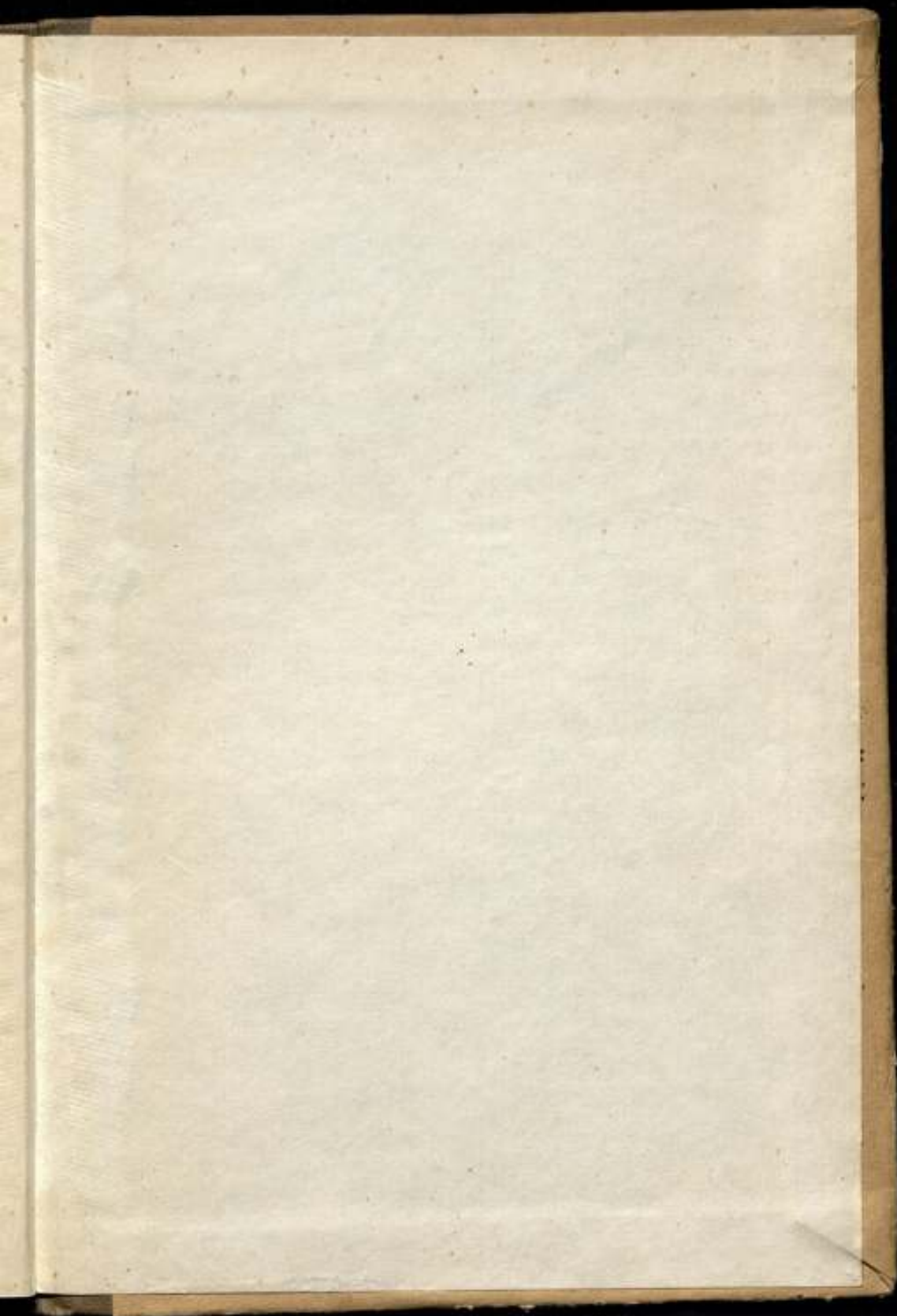
Сдано в набор 20/IV 1971 г. Подписано в печать 8/VII 1971 г.
 Бумага типогр. № 1. Формат бумаги 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 20
 Уч.-изд. л. 24,5. М-43205. Тираж 1500 экз. Цена 2 р. 36 коп.
 Заказ 1124

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
 Москва, К-1, ул. Щусева, 4

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома Комитета по печати
 при Совете Министров СССР, Ленинград, ул. Моисеенко, 10







Цена 2 р. 38 к.