

Общероссийский математический портал

С. В. Онуфриев, В. А. Петухов, В. Р. Песочин, В. Д. Тарасов, Теплофизические свойства гафния в интервале температур 293—2000 К, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 2, 230–238

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.81

17 марта 2025 г., 03:56:54



УДК 536.7:536.63;548.0;536

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293–2000 К

© 2008 г. С. В. Онуфриев, В. А. Петухов, В. Р. Песочин, В. Д. Тарасов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.

Приводятся температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, среднего температурного коэффициента линейного расширения, плотности, теплопроводности, температуропроводности и излучательных свойств гафния в диапазоне температур 293–2000 К, полученные в результате анализа и совместной обработки литературных данных.

PACS: 65.40-b

ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства металлического гафния, используемого как поглотитель в ядерных энергетических установках (ЯЭУ) [1], изучены недостаточно полно. Для ядерной энергетики, включая проектирование, эксплуатацию, анализ возможных аварий ЯЭУ, необходимо знание таких теплофизических свойств реакторных материалов, как энтальпия, теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), плотность, теплопроводность, температуропроводность и излучательные характеристики при температурах выше комнатной [2].

Перечисленные свойства для гафния наиболее полно изучены в диапазоне температур от комнатной до температуры перехода гексагональной модификации в кубическую ($T_{\alpha \rightarrow \beta} = 2023 \pm 20$ К [3]). Но и в этом диапазоне работ по каждому свойству очень мало. Исследования охватывают, как правило, ограниченные участки температур, отсутствуют (за исключением энтальпии и теплоемкости) взаимно согласованные обобщающие зависимости. При более высоких температурах – выше $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ исследования свойств гафния малочисленны, противоречивы и не обладают достаточной степенью надежности.

В работе обобщены экспериментальные данные теплофизических свойств гафния в диапазоне температур 293–2000 К. Краткие сведения о методических особенностях измерений приведены в табл. 1.

Массивы экспериментальных значений по каждому свойству обрабатывали методом наименьших квадратов (МНК) с учетом весов по данным каждого автора (табл. 2), полученным в результате экспертной оценки качества серий данных. При экспертной оценке учитывали следующие факторы: 1) надежность использованного метода измерений; 2) качество реализации метода; 3) физико-

химические характеристики образца и их изменение после опыта; 4) авторскую оценку точности результатов; 5) характер и качество представления результатов; 6) качество результатов, полученных авторами для других материалов.

ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Энтальпия и теплоемкость гафния измерялись в работах [4–11]. В этих исследованиях содержание гафния в образцах варьировалось от 97.0 до 99.95 мас. %. Основной примесью в образцах являлся Zr, концентрация которого изменялась от 0.05 до 3%. В работах [4, 6, 9] содержание циркония в образцах учитывалось введением соответствующей поправки. При обработке данных работы [10] по МНК использованы исходные значения теплоемкости (без поправки).

Во всех работах, за исключением [5, 6, 11], полученные значения теплоемкости гафния аппроксимировались линейными зависимостями от температуры. Данные работы [9] практически совпадают с результатами [4]: расхождения по энтальпии, полученные в этих работах, в диапазоне температур 1100–1500 К не превышают 0.3%, по теплоемкости – 1–1.9%.

В работе [5] измерения выполнены в основном при низких температурах. При МНК-обработке использовали данные этой работы начиная с температуры 286.69 К (8 точек).

Расчетные значения. Экспериментальные значения теплоемкости $c_p(T)$ и энтальпии $H(T) - H(T_0)$, где $T_0 = 298.15$ К, аппроксимировали взаимно согласованными функциями по методике, представленной в [12], используя для описания температурной зависимости теплоемкости уравнение типа уравнения Майера и Келли [13]. При этом опытные данные по энтальпии для удобства обработки пересчитывали в среднюю теплоемкость

Таблица 1. Экспериментальные исследования теплофизических свойств гафния

Авторы	Год	Метод*	T, К	Состав, мас. %			Среда**	Образец***, мм	δ, %	Примечания****
				Hf	Zr	др.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
энтальпия $H_T - H_{298.15}^{1)}$ и теплоемкость $c_p^{2)}$										
[4]	1963	¹⁾ КС	339–1346	97.15	2.8	<0.055	Ar	–	–	ПС; масса обр. 1.3703 г
[5]	1964	–	6–348	99.95	0.05	<0.099	–	–	–	–
[6]	1970	¹⁾ КС	551–1337	99.01	0.79	<0.173	He	П	–	ПС
[7]	1971	²⁾ ДК	1400–2150	99.0	0.66	<0.31	10^{-4} – 10^{-3}	П (8/18)	7–8	ЭБ; $\rho = 13\,120$ кг/м ³
[8]	1972	²⁾ РТВ	1100–2050	99.3	0.65	<0.046	1.3×10^{-4}	П (10/98)	5	ПИН; отжиг образца при 1900 К
[9]	1985	¹⁾ КС	1220–2350	99.02	0.78	<0.058	Ar	–	1	ИН
[10]	1975	²⁾ ИНТ	1500–2400	96.85	3.12	<0.033	1.3×10^{-3}	Т (6.3/89.1/0.5)	3	ИТ; $\tau = 0.3$ – 0.46 с
[11]	2006	²⁾ ИНТ	289–2336	99.0	0.38	<0.534	10^{-3} – 10^{-2}	П (2.5/(137–324))	4	ИТ; $\rho = 13\,176$ кг/м ³ ; $\tau = 1$ – 2 с
тепловое расширение (параметры решетки ³⁾ , удлинение ⁴⁾ , $\alpha^{cp5)}$										
[14]	1963	³⁾ РМ	1693–2388	98.4	1.6	<0.001	10^{-3} , Ar	П (0.5/≤89)	–	ЭТ
[15]	1970	³⁾ РМ	296–1873	97.8	2.1	<0.053	6.5×10^{-7}	К, Д (10/(1–2))	–	Монокристаллические образцы
[16]	1965	³⁾ РМ	298–2073	98.5	1.5	0.023	1.3×10^{-4}	Д (6/0.127)	–	ПС; длительность опыта – 20 мин
[6]	1970	⁴⁾ КД	298–1302	99.01	0.79	<0.173	He	П (6/–)	–	ПС; длительность опыта – 4 ч
[17]	1952	⁴⁾ КД	293–1335	99	–	–	Вакуум	–	–	Нагрев в течение ≈ 30.5 ч
[18]	1954	⁴⁾ КД	293–1258	–	–	–	–	–	–	Отжиг образца при 1023 К
[19]	2002	⁵⁾ МК	1235–2221	98.91	0.66	<0.427	1.3×10^{-4}	П (10/60)	1	ПС; длительность опыта – 3 ч
теплопроводность λ										
[24]	1961	–	293.2	–	–	–	–	–	–	$\rho = 13\,100$ кг/м ³
[25]	1953	СМ	323–823	97.96	2.0	<0.039	1.3×10^{-3}	П (20/150)	–	–
[26]	1961	РТП	401–1878	99	<1.0	<0.233	–	–	5	–
[27]	1966	СПТП	1300–1908	йодидный гафний			6.7×10^{-3}	П (12/65)	10–12	ЭБ; $\rho = 13\,060$ кг/м ³
[8]	1972	РТВ	1100–2050	99.3	0.65	<0.046	1.3×10^{-4}	П (10/98)	6	ПИН; $\rho = 13\,120$ кг/м ³
[28]	1990	СПТП	360–1889	99.38	0.5	<0.118	$\leq 6.7 \times 10^{-3}$	П (12/50)	4–6	ЭБ; $\rho = 12\,900$ и $13\,100$ кг/м ³

Таблица 1. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
температуропроводность a										
[8]	1972	РТВ	1100–2050	99.3	0.65	<0.046	1.3×10^{-4}	П (10/98)	4	ПИН
[29]	1979	ЛИН	296–790	96.5–97.0	2.5–3.0	<0.5	В	Д (5/(0.6–0.7))	10	ПС; $\tau \approx 0.3$ мкс
[11]	2006	ЛИН	293–1476	99.5	0.39	<0.039	3×10^{-4}	Д (10.05/2.09)	1	ПС; $\rho = 13239$ кг/м ³ ; $\tau = 1$ мс
излучательные характеристики ($\epsilon_{th}^{6)}$, ϵ_{nl} при $\lambda = 0.65$ мкм ⁷⁾)										
[30]	1965	⁶⁾ КМ	1200–2250	97.53	2.4	<0.070	6.7×10^{-5}	Л (115/2.5/0.251)	–	ЭТ
[27]	1966	⁶⁾ КМ	1350–1991	иодидный гафний			6.7×10^{-3}	П (12/65)	7	ЭБ; $\rho = 13060$ кг/м ³
[31]	1970	⁶⁾ КМ	1300–2000	98.90	0.96	<0.144	6.7×10^{-3}	П (12/340)	7	ЭТ; $\rho = 13100$ кг/м ³
[7]	1971	⁶⁾ КМ	1200–2200	99.0	0.66	<0.31	10^{-4} – 10^{-3}	П (8/18)	5	ЭБ; $\rho = 13120$ кг/м ³
[7]	1971	⁷⁾ МП	1700–1900	99.0	0.66	<0.31	10^{-4} – 10^{-3}	П (8/18)	–	ЭБ; $\rho = 13120$ кг/м ³
[8]	1972	⁶⁾ КМ	1100–2150	99.3	0.65	<0.046	1.3×10^{-4}	П (10/98)	5	ИН; $\rho = 13120$ кг/м ³
[8]	1972	⁷⁾ МП	1300–2000	99.3	0.65	<0.046	1.3×10^{-4}	П (10/98)	10	ИН; $\rho = 13120$ кг/м ³
[32]	1977	РМ	400–850	–	–	–	$<6.7 \times 10^{-3}$	Д (32/5)	5	ПС
[32]	1977	ОС	293	–	–	–	–	Д (32/5)	1–2	–
[34]	1965	ОП	1510; 1735	–	–	–	Вакуум	Л (20/3/0.03)	–	химически чистый гафний
[35]	1966	⁷⁾ МП	1630–1790	–	–	–	$(1-3) \times 10^{-4}$	Л (1.0/1.0/0.152)	2	ЭТ

* Методы: КС – калориметр смешения; ДК – динамической калориметрии; РТВ – радиальных температурных волн; ИНТ – импульсного нагрева током; РМ – рентгеновский; КД – кварцевый дилатометр; МК – компаратора; СМ – сравнения; РТП – радиального теплового потока; СПТП – стационарного продольного теплового потока; ЛИН – лазерного импульсного нагрева; КМ – калориметрический; МП – метод пирометра; РМ – радиометрический; ОС – измерение отражательной способности; ОП – измерение оптических постоянных n и k .

** Среда: Аг – аргон; Не – гелий; В – воздух; вакуум выражен в Па.

*** Образец: П (диаметр/длина) – пруток, проволока; Т (диаметр/длина/толщина стенки) – трубка; К (ширина/толщина) – квадратный образец; Д (диаметр/толщина) – диск; Л (длина/ширина/толщина) – лента, пластина.

**** Нагрев образца: ИН – индукционный; ИТ – импульсом электрического тока; ПИН – переменный индукционный; ПС – в печи сопротивления; ЭТ – электрическим током; ЭБ – электронной бомбардировкой. В графе приведены также плотность образца при комнатной температуре ρ и длительность импульса нагрева τ .

Таблица 2. Веса отдельных серий опытных данных, использованные при МНК-обработке данных

Свойство	Работа : вес данных						
	[4] : 0.7	[5] : 0.85	[6] : 0.55	[7] : 0.4	[8] : 0.3	[9] : 0.85	[11] : 0.75
$H(T)^*$	[4] : 0.7	[5] : 0.85	[6] : 0.55	[7] : 0.4	[8] : 0.3	[9] : 0.85	[11] : 0.75
$c_p(T)^*$	[4] : 0.7	[5] : 0.85	[6] : 0.55	[7] : 0.4	[8] : 0.3	[9] : 0.85	[11] : 0.75
α^{cp**}	[6] : 4	[14] : 2	[15] : 4	[16] : 2	[17] : 3	[18] : 3	[19] : 6
λ^*	[8] : 0.3	[24] : 0.4	[25] : 0.3	[26] : 0.2	[27] : 0.4	[28] : 0.85	
a^*	[8] : 0.2	[11] : 0.8	[29] : 0.3				
ε_{th}^*	[7] : 0.7	[8] : 0.7	[27] : 0.6	[30] : 0.3	[31] : 0.5		

* Расчет по программе МНК, написанной авторами работы.

** Расчет по МНК с использованием программы "Statistica" (версия 4).

$c_p^{cp}(T) = [H(T) - H(T_0)]/(T - T_0)$. В результате совместной обработки массива экспериментальных данных средней теплоемкости и теплоемкости для интервала температур $T_0 - T_{\alpha \rightarrow \beta}$ получили уравнения

$$c_p(T) = 23.347 + 8.004 \times 10^{-3}T - 1.058 \times 10^4 T^{-2} \text{ Дж/(моль К)}, \quad (1)$$

$$H(T) - H(T_0) = 23.347(T - T_0) + 8.004 \times 10^{-3}(T^2 - T_0^2)/2 + 1.058 \times 10^4(1/T - 1/T_0), \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

На рис. 1 показаны температурные зависимости теплоемкости (1) и средней теплоемкости, рассчитанные с использованием (2). Расчетные значения приведены в табл. 3. Среднеквадратичные отклонения (СКО) расчетных данных (1) и (2) во всем интервале температур составили 0.3–1.0%.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Экспериментальные исследования теплового расширения гафния проводились в работах [6, 14–19]. Высокотемпературные исследования, выполненные рентгеновским методом [14–16], позволили рассчитать ТКЛР гафния α для α -фазы в двух направлениях: перпендикулярном $\alpha_{\perp c}$ и параллельном $\alpha_{\parallel c}$ оси c – и определить отношение $\alpha_{\parallel c}/\alpha_{\perp c}$. Это отношение в диапазоне 500–1900 К с ростом температуры увеличивается от 1.4 до 2.0, что обусловлено анизотропией гафния в α -фазе.

Данные [19] получены на массивных поликристаллических образцах методом оптического компаратора [20]. Однако в этой работе при температурах выше 2000 К вследствие большой длительности опыта могло происходить загрязнение образцов остаточными газами, что, в частности, не позволило зафиксировать фазовый переход при 2023 К.

Значения, полученные в работах [6, 14–19], обрабатывали совместно. С этой целью данные о параметрах решетки, полученные рентгеновским методом [15, 16], пересчитывали в ТКЛР поликристаллического образца по формуле $\alpha_n = (2\alpha_{\perp c} + \alpha_{\parallel c})/3$. Затем данные каждого автора, включая данные по объему кристаллической решетки [14], представили в виде зависимостей среднего ТКЛР поликристаллического образца от температуры. Здесь средний ТКЛР равен $\alpha^{cp} = (L_T - L_{293})/(L_{293}(T - 293))$, где L_T, L_{293} – длина образца при температурах T и 293 К соответственно.

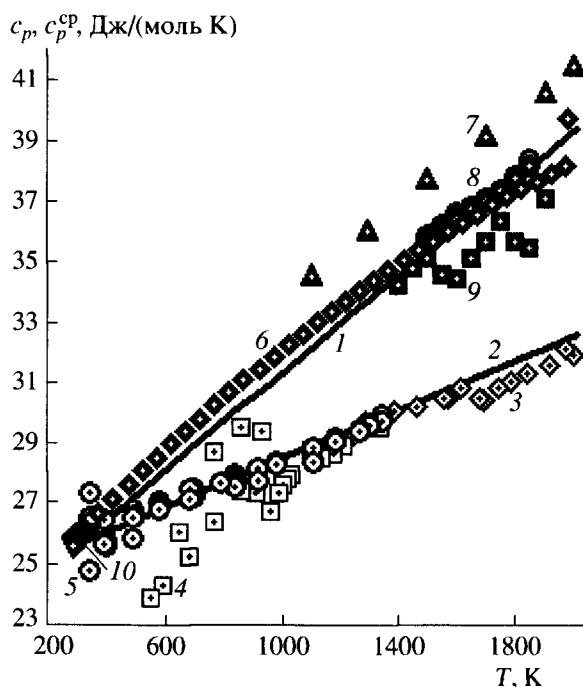


Рис. 1. Изменение теплоемкости гафния в зависимости от температуры: 1 – уравнение (1), 6 – [11], 7 – [8], 8 – [10], 9 – [7], 10 – [5] (8 точек) и средней теплоемкости: 2 – $c_p^{cp}(T) = [H(T) - H(T_0)]/(T - T_0)$, 3 – [9], 4 – [6], 5 – [4].

Таблица 3. Расчетные значения теплофизических свойств гафния

T, K	$H(T)-H(T_0), \text{кДж/моль}$	$c_p, \text{Дж/(моль K)}$	$\alpha^{\text{cp}} \times 10^6, 1/K$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{Вт/(м K)}$	$a \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}$	ε_{th}
293	—	—	6.58	13310	25.2	1.24	—
298.15	0.0	25.61	—	—	—	—	—
300	47.4	25.63	6.58	13310	25.0	1.23	—
400	2653	26.48	6.55	13280	23.4	1.13	—
500	5343	27.31	6.53	13260	22.2	1.06	—
600	8114	28.12	6.53	13230	21.4	1.01	—
700	10967	28.93	6.54	13210	20.8	0.98	—
800	13900	29.73	6.56	13180	20.5	0.95	—
900	16914	30.54	6.59	13150	20.3	0.93	—
1000	20007	31.34	6.63	13130	20.4	0.93	—
1100	23182	32.14	6.68	13100	20.6	0.93	0.278
1200	26436	32.94	6.75	13070	21.1	0.94	0.283
1300	29770	33.75	6.83	13040	21.7	0.96	0.289
1400	33185	34.55	6.91	13010	22.5	0.98	0.294
1500	36680	35.35	7.01	12980	23.5	1.02	0.300
1600	40255	36.15	7.12	12950	24.7		0.305
1700	43910	36.95	7.25	12920	26.1		0.311
1800	47645	37.75	7.38	12880	27.7		0.316
1900	51460	38.55	7.53	12840	29.4		0.322
2000	55355	39.35	7.69	12810	31.3		0.327

Расчетные значения. В результате обработки всего массива данных получена зависимость среднего ТКЛР гафния от температуры:

$$\alpha^{\text{cp}} = 6.578 \times 10^{-6} - 3.337 \times 10^{-10}(T - 293) + 5.754 \times 10^{-13}(T - 293)^2, \text{ K}^{-1}. \quad (3)$$

Эта зависимость представлена на рис. 2. Расчетные значения α^{cp} приведены в табл. 3. СКО данных по среднему ТКЛР во всем интервале температур составили 1–2%.

ПЛОТНОСТЬ

Плотность ρ в интервале температур 293–2000 К рассчитывали по соотношению $\rho = \rho_{293}/[1 + 3\alpha^{\text{cp}}(T - 293)]$ [21], где α^{cp} – средний ТКЛР (3), а в качестве плотности гафния при температуре 293.15 К принято значение $\rho_{293} = 13310 \text{ кг/м}^3$, полученное усреднением значений, приведенных в ряде справочных изданий, например [1, 3, 22] и др.:

$$\rho = 13310 / \{ 1 + 3 \times [6.578 \times 10^{-6}(T - 293) - 3.337 \times 10^{-10}(T - 293)^2 + 5.754 \times 10^{-13}(T - 293)^3] \}, \text{ кг/м}^3. \quad (4)$$

Расчетные значения плотности приведены в табл. 3. СКО S_p значений ρ , оцененные на основа-

нии (4) по формуле переноса ошибок [23] с учетом СКО усредненного значения ρ_{293} , составляют $S_p/\rho \leq S_\alpha/\alpha^{\text{cp}} \approx 1\text{--}2\%$, где S_α – СКО α^{cp} .

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность гафния исследовалась в работах [8, 24–28]. Основной массив данных по теплопроводности гафния получен в работах [27, 28] стационарным методом продольного теплового потока. В работе [8] данные по теплопроводности гафния получены методом радиальных температурных волн, позволяющим одновременно измерять теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность одного и того же образца.

В работах [8, 27, 28] использовались поликристаллические образцы иодида гафния цилиндрической формы, состоящие из вытянутых в радиальном направлении зерен. В [27, 28] измерения выполнялись вдоль оси образцов с такой структурой, а в работе [8] – поперек оси. Возможно, этим объясняется большое различие значений, полученных в работах [8] и [27, 28] (теплопроводность в работе [8] на 30% выше, чем в [27, 28]).

В [28] установлены существование минимума теплопроводности гафния при температуре приблизительно 900 К и ее рост при подходе к температуре полиморфного перехода.

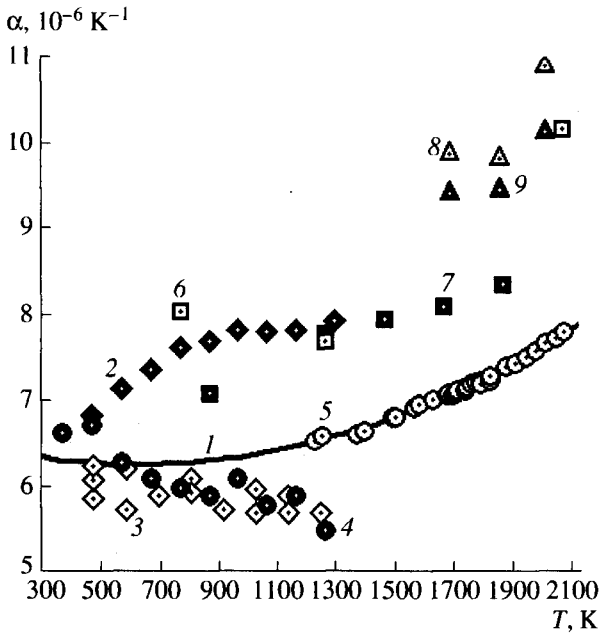


Рис. 2. Температурная зависимость среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) гафния: 1 – уравнение (3), 2 – [6], 3 – [17], 4 – [18], 5 – [19], 6 – [16], 7 – [15], 8 – [14], 9 – [14].

Расчетные значения. Аппроксимирующее выражение имеет вид

$$\lambda = 26.05 - 1.548 \times 10^{-2}T + 8.957 \times 10^{-6}T^2 + 8.458 \times 10^2/T, \text{ Вт/(м К)}. \quad (5)$$

Расчетные значения теплопроводности приведены на рис. 3 и в табл. 3. СКО данных по теплопроводности во всем интервале температур составили 2–5.5%.

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ

Температуропроводность гафния $a(T)$ исследовалась в работах [8, 11, 29]. Совокупность данных, представленных в этих работах, аппроксимировали уравнением

$$a \times 10^5 = 1.171 - 6.741 \times 10^{-4}T + 3.599 \times 10^{-7}T^2 + 6.972 \times 10^1/T, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Расчетные значения температуропроводности гафния изображены на рис. 4. СКО данных по температуропроводности во всем интервале температур составили 1–5%.

На этом же рисунке показаны значения температуропроводности $a(T)^{\text{расч}}$, рассчитанные по формуле

$$a(T)^{\text{расч}} = \lambda(T)/[\rho(T)c_p(T)], \quad (7)$$

где $c_p(T)$, $\rho(T)$, $\lambda(T)$ находились по зависимостям (1), (4), (5).

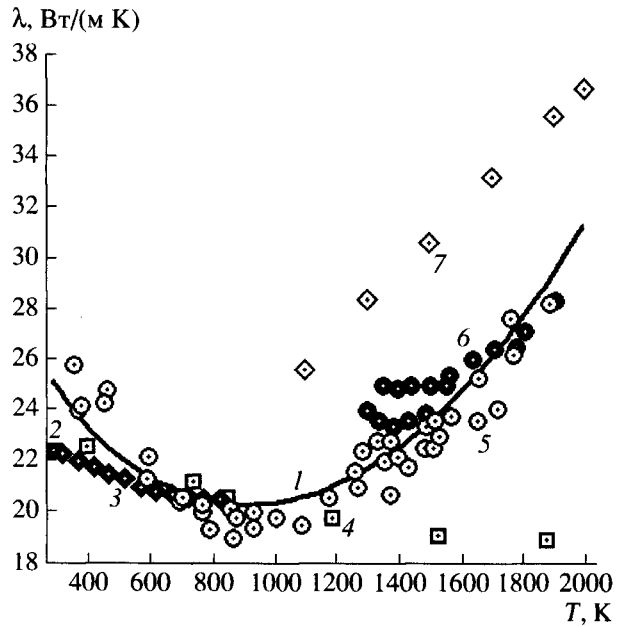


Рис. 3. Теплопроводность гафния в зависимости от температуры: 1 – уравнение (5), 2 – [24], 3 – [25], 4 – [26], 5 – [28], 6 – [27], 7 – [8].

СКО S_a значений $a(T)^{\text{расч}}$, оцененная на основании (7) и [23], составляет $S_a/a(T)^{\text{расч}} = [(S_\lambda/\lambda)^2 + (S_\rho/\rho)^2 + (S_{c_p}/c_p)^2]^{1/2} \leq 6\%$, где S_λ , S_ρ , S_{c_p} – наибольшие значения СКО теплопроводности, плотности и теплоемкости соответственно.

Из рис. 4 видно, что значения, рассчитанные по (6) и (7), согласуются при температурах до 1500 К в пределах 10%, что примерно соответствует сумме СКО значений $a(T)$ и $a(T)^{\text{расч}}$.

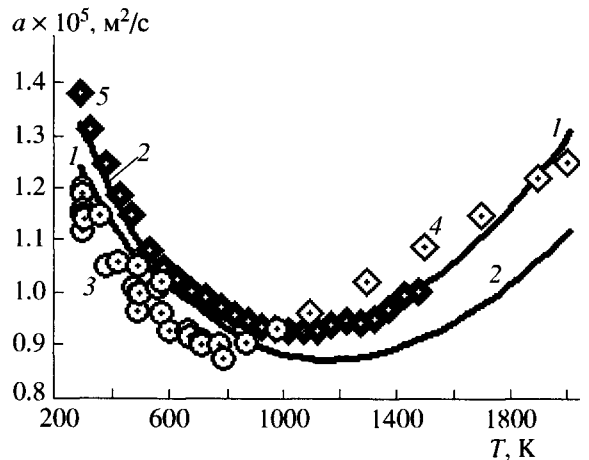


Рис. 4. Температуропроводность гафния в зависимости от температуры: 1 – уравнение (6), 2 – уравнение (7), 3 – [29], 4 – [8], 5 – [11].

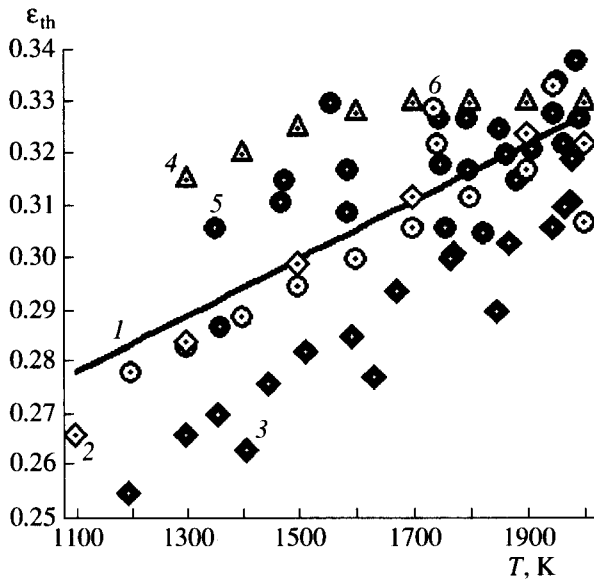


Рис. 5. Интегральная полусферическая излучательная способность графита в зависимости от температуры: 1 – уравнение (8), 2 – [8], 3 – [30], 4 – [31], 5 – [27], 6 – [7].

Расчетные значения. Температуропроводность графита в области температур 293–1500 К описана зависимостью (6). Расчетные значения $a(T)$ приведены в табл. 3.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Интегральная полусферическая излучательная способность графита ϵ_{th} исследовалась в работах [7, 8, 27, 30, 31]. Во всех исследованиях применялся калориметрический метод измерений. В температурном диапазоне 1100–2000 К данные разных авторов по ϵ_{th} неплохо согласуются между собой (рис. 5).

Нормальная интегральная излучательная способность графита ϵ_{in} , полученная с помощью радиометрического метода [32], приведена в табл. 4. Погрешность данных составляет 5%.

Нормальная спектральная излучательная способность $\epsilon_{n\lambda}$ графита при комнатной температуре,

Таблица 4. Нормальная интегральная излучательная способность графита [32]

T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}
400	0.088	650	0.167
450	0.100	700	0.186
500	0.115	750	0.206
550	0.313	800	0.227
600	0.149	850	0.248

рассчитанная по измеренным значениям нормальной спектральной отражательной способности $\rho_{n\lambda}$ графита [32] ($\epsilon_{n\lambda} = 1 - \rho_{n\lambda}$, [33]), приведена в табл. 5. Погрешность данных в интервале длин волн 0.4–2.5 мкм составляет 2%, а в длинноволновой области – 1%.

В табл. 6 приведены значения $\epsilon_{n\lambda}$ графита из работы [34], полученные путем измерения оптических постоянных n и k графита. Погрешность этих значений составляет 2%.

Нормальная спектральная излучательная способность при $\lambda = 0.65$ мкм графита $\epsilon_{n\lambda=0.65}$ исследовалась в работах [7, 8, 34, 35]. В работе [7] получено, что $\epsilon_{n\lambda=0.65}$ при температурах 1700–1900 К не изменяется и равна 0.406. По данным работы [8] при изменении температуры от 1200 до 1400 К $\epsilon_{n\lambda=0.65}$ снижается от 0.52 до 0.445 и далее до 2000 К сохраняется постоянной. В [35] получено, что $\epsilon_{n\lambda=0.65} = 0.45$ с погрешностью 2% в диапазоне температур 1630–1790 К.

Расчетные значения. Расчетная зависимость ϵ_{th} в диапазоне температур 1100–2000 К имеет вид

$$\epsilon_{th} = 2.178 \times 10^{-1} + 5.47 \times 10^{-5}T. \quad (8)$$

На рис. 5 представлен график зависимости (8). Расчетные значения ϵ_{th} приведены в табл. 3. СКО данных по ϵ_{th} во всем интервале температур составили 1–2.5%.

Расчетные значения нормальной спектральной излучательной способности графита $\epsilon_{n\lambda=0.65}$ при $\lambda = 0.65$ мкм в диапазоне температур $1400 K \leq T \leq 2000 K$, полученные на основании работ [7, 8, 34, 35], не зависят от температуры и равны 0.44 ± 0.02 .

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Графит в α -фазе недостаточно исследован как с точки зрения получения взаимно согласованных данных о его теплофизических свойствах, так и в отношении понимания особенностей поведения этих свойств.

Анализ литературных данных показывает, что в рассматриваемом интервале температур наиболее полно изучены калорические свойства графита. Полученные в настоящей работе расчетные значения теплоемкости хорошо согласуются с наиболее надежными справочными данными [36]. Практически все полученные значения (за исключением начальных, лежащих приблизительно на 0.3% ниже) лежат выше данных [36]. Отклонения достигают максимума 1% при 700 К и уменьшаются до 0.1% при температуре 2000 К. Следует отметить, что в настоящей работе к массиву данных, использованных в справочнике [36] для построения аппроксимирующих зависимостей,

Таблица 5. Нормальная спектральная отражательная способность $\rho_{n\lambda}$ [32] и нормальная спектральная излучательная способность $\epsilon_{n\lambda}$ гафния при 293 К

λ , мкм	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10	20	40
$\rho_{n\lambda}$	0.374	0.449	0.492	0.524	0.642	0.829	0.888	0.909	0.920	0.936	0.957
$\epsilon_{n\lambda}$	0.626	0.551	0.508	0.476	0.358	0.171	0.112	0.091	0.080	0.064	0.043

добавлены данные, полученные в более поздних исследованиях [9] и [11].

Другие свойства гафния: коэффициент теплового расширения, теплопроводность, температуропроводность – исследованы хуже. Данные различных авторов имеют значительный разброс, достигающий 20–30%, что, вероятно, вызвано несовершенством использованных методик, различием исходного состояния образцов и возможностью их загрязнения в ходе опытов. Тем не менее, массивы данных по каждому свойству содержали одну или две серии опытных данных, обладающих наиболее высокой надежностью. Эти результаты послужили основой для построения аппроксимирующих зависимостей.

Наименее изучена температуропроводность гафния. Исследования этого свойства выполнены в трех работах, причем выше 1500 К – только в работе [8]. Отличие значений, полученных при комнатной температуре, достигает 20%, а данные [8] не обладают высокой надежностью, так как измеренные в этой работе теплоемкость и теплопроводность значительно (на ~10% и ~20% соответственно) отличаются от данных других авторов.

Несмотря на это, значения температуропроводности $a(T)$ (6) использовали для проверки взаимной согласованности полученных зависимостей $c_p(T)$, $\rho(T)$, $\lambda(T)$ и $a(T)$. Для этого сравнивались (6) и $a(T)_{\text{расч}}$ (7) (рис. 4). Как видно из рисунка, расхождение между $a(T)$ и $a(T)_{\text{расч}}$ становится заметным при температуре выше 1000 К и с ростом температуры возрастает, достигая при 1500 К значения 10%. Причинами расхождения могут быть недостаточная изученность теплофизических свойств гафния при высоких температурах (в первую очередь температуропроводности), а также погрешности аппроксимации опытных данных предлагаемыми зависимостями.

Экспериментальные исследования теплофизических свойств гафния и полученные расчетные

значения позволяют выявить особенности поведения α -гафния, объяснение которых в настоящее время отсутствует. Это наличие минимума на температурных зависимостях $\lambda(T)$ и $a(T)$ и отсутствие влияния вакансий на величину теплоемкости гафния вблизи точки полиморфного перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа и обобщения опытных данных, представленных в литературе, получены расчетные значения теплофизических свойств гафния в диапазоне температур 293–2000 К. Показана необходимость дальнейшего исследования свойств гафния в α -фазе.

Работа выполнена в рамках исследовательской программы МАГАТЭ “Establishment of a Thermophysical Properties Data Base of Light Water Reactors and Heavy Water Reactors” при частичной финансовой поддержке МАГАТЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Eds. Linde D.R., Frederikse H.P.R. Boca Raton: CRC Press, 1993–1994. 2516 p.
2. Maglic K.D., Kupitz J., Krett V. IAEA-coordinated Research Programme for the Establishment of a Database of Thermophysical Properties of Reactor Materials. High Temperatures – High Pressures. 1991. V. 23. P. 295.
3. Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys. V. 12 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1975. 1446 p.
4. Hawkins D.T., Onillon M., Orr R.L. High-Temperature Heat Content of Hafnium // J. of Chem. and Engineering Data. 1963. V. 8. № 4. P. 628.
5. Westrum E.F., Jr., McClaine L.A. // In: Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Specific Heat of Metallic Elements and Alloys. V. 4 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1970. P. 87.
6. Голутвин Ю.М., Масленникова Э.Г. О теплосодержании металлического гафния // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 5. С. 174.
7. Пелецкий В.Э., Дружинин В.П. Экспериментальное исследование некоторых физических свойств гафния в области высоких температур // ТВТ. 1971. Т. 9. № 3. С. 539.
8. Арутюнов А.В., Банчила С.Н., Филиппов Л.П. Тепловые, электрические и излучательные свой-

Таблица 6. Нормальная спектральная излучательная способность $\epsilon_{n\lambda}$ гафния [34]

T , К \ λ , мкм	0.4665	0.5475	0.574	0.654	0.698
1510	0.475	0.462	0.456	0.446	0.438
1735	0.487	0.472	0.472	0.462	0.451

- ства гафния в области высоких температур // ТВТ. 1972. Т. 10. № 2. С. 425.
9. Кац С.А., Чеховской В.Я., Коваленко М.Д. Теплофизические свойства циркония и гафния при высоких температурах // ТВТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 395.
 10. Cezairliyan A., McClure J.L. Simultaneous Measurements of Specific Heat, Electrical Resistivity, and Hemispherical Total Emittance by a Pulse Heating Technique: Hafnium-3 (Wt. %) Zirconium, 1500 to 2400 K // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1975. V. 79A. № 2. P. 431.
 11. Milošević N.D., Maglić K.D. Thermophysical Properties of Solid Phase Hafnium at High Temperatures // Int. J. Thermophys. 2006. V. 27. № 2. P. 530.
 12. Чеховской В.Я., Тарасов В.Д., Арсеев И.В. Экспериментальное исследование теплоемкости и энтальпии сталей аустенитного класса 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т в интервале температур 300–1678 К // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 450.
 13. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
 14. Ross R.G., Hume-Rothery W. High Temperature X-Ray Metallography // J. Less-Comm. Metals. 1963. V. 5. № 3. P. 258.
 15. Krug M.P., Davis B.E. The Anisotropic Thermal Expansion of the Crystal Lattice of α Hafnium // J. Less-Comm. Metals. 1970. V. 22. № 3. P. 363.
 16. Romans P.A., Paasche O.G., Kato H. The Transition Temperature of Hafnium // J. Less-Comm. Metals. 1965. V. 8. P. 213.
 17. Adenstedt H.K. Physical, Thermal, and Electrical Properties of Hafnium and High Purity Zirconium // Trans. Am. Soc. Metals. 1952. V. 44. P. 949.
 18. Baldwin E.E. The Thermal Expansion and Elevated Temperature Mechanical Strength of Hafnium. // In: Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys. V. 12 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1975. 1446 p.
 19. Petukhov V.A. The Investigation of Thermal Expansion of Hafnium at High Temperatures / ECTP-2002 CD-ROM. The Sixteenth European Conference on Thermophysical Properties. Section “Thermophysics of Solids. Oral”. London: Imperial College, September 1–4, 2002.
 20. Petukhov V. Thermal Expansion of Zirconium in the Solid Phase // High Temperatures – High Pressures. 2003/2004. V. 35/36. P. 15.
 21. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
 22. Физические величины. / Справочник под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
 23. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
 24. Campbell J.E., Goodwin H.B., Wagner H.J. et al. // In: Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Conductivity. Metallic Elements and Alloys. V. 1 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1970. P. 138.
 25. Deem H.W. // In: Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Conductivity. Metallic Elements and Alloys. V. 1 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1970. P. 138.
 26. Fieldhose I.B., Lang J.I. // In: Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Conductivity. Metallic Elements and Alloys. V. 1 / Ed. Touloukian Y.S. New York – Washington: IFI / Plenum, 1970. P. 138.
 27. Тимрот Д.Л., Пелецкий В.Э., Воскресенский В.Ю. Теплопроводность и степень черноты иодидного гафния // ТВТ. 1966. Т. 4. № 6. С. 874.
 28. Пелецкий В.Э., Грищук А.П. Переносные свойства гафния в области высоких температур // ТВТ. 1990. Т. 28. № 4. С. 708.
 29. Montague S.A., Draper C.W., Rosenblatt G.M. Thermal Diffusivities of Hafnium and Cobalt from 300 to 1000 K // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 987.
 30. Bedford R.G. High-Temperature Electrical Resistivity and Allotropic Transformation Temperature of Hafnium // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 1. P. 113.
 31. Жоров Г.А. Излучательная способность металлов IV b подгруппы при высоких температурах // ТВТ. 1970. Т. 8. № 3. С. 532.
 32. Blickensderfer R., Deardorff D.K., Lincoln R.L. Normal Total Emittance at 400–850 K and Normal Spectral Reflectance at Room Temperature of Be, Hf, Nb, Ta, Ti, V and Zr // J. Less-Comm. Metals. 1977. V. 51. P. 13.
 33. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 472 с.
 34. Tingwaldt C., Schley U., Verch J., Takata S. The Optical Constants of Tungsten and Hafnium at High Temperature // Optic. 1965. Bd 22. Heft 1. P. 48.
 35. Shaw M.L. Spectral Emittance of Hafnium at 0.65μ // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 2. P. 919.
 36. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах / Т. IV. Кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.