Доклады Академии наук СССР
1962. Том 142, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КИРИЛЛИН, А. Е. ШЕЙНДЛИН и В. Я. ЧЕХОВСКОЙ

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 0—2400°С

Благодаря широкому применению вольфрама в электровакуумной технике в начале XX века появились многочисленные работы ([1-7] и др.), в которых определялась его теплоемкость до весьма высоких температур (2250° ([1])) по методу раскаленной нити и его разновидностям. Значение большинства этих работ существенно снижается из-за недостаточной точности результатов, что обусловлено в основном трудностью учета теплопотерь излучением. В этих исследованиях наблюдается значительный разброс опытных точек, а результаты разных авторов плохо согласуются. Опытные данные по энтальпии и теплоемкости вольфрама, полученные методом смешения, были ограничены температурами 1500—1600° ([8-10,16,17]). Между тем в области весьма высоких температур этим методом можно достичь наиболее точных результатов по сравнению с другими методами.

С целью уточнения имеющихся опытных данных, а также расширения исследований в высокотемпературной области были проведены работы по экспериментальному определению энтальпии и теплоемкости вольфрама в интервале температур 350—2000° ([11]). Исследования проводились по методу смешения ([12,13]).

В настоящей работе тем же методом была впервые определена энтальпия и теплоемкость вольфрама при еще более высоких температурах, достигающих 2340°. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 1. Благодаря использованию высокотемпературной печи с вольфрамовым нагревателем создавались более благоприятные условия предохранения образцов от загрязнения, чем в случае применения графитового нагревателя. Вели-

Таблица 1

Опытные данные по энтальпии вольфрама

Условия опыта		t, °С	$i_t - i_0°$, ккал/кг	t'_n, °С	$i_t - i_{t'_n}$, ккал/кг
№№ образцов	среда				
1	Вакуум	2006	75,44	30,55	74,27
2	Аргон	2070	78,37	28,54	77,23
3	Аргон	2155	81,80	27,97	80,61
3	Вакуум	2169	82,52	28,60	81,22
3	Аргон	2223	85,16	28,78	83,92
3	Аргон	2247	86,92	28,48	85,65
4	Аргон	2254	86,15	28,39	84,89
4	Аргон	2340	90,29	28,76	88,95

Примечание. t — температура образца в печи; t'_n — конечная температура калориметра с учетом поправки на теплообмен; $i_t - i_0°$ — изменение энтальпии от 0° до температуры t; $i_t - i_{t'_n}$ — изменение энтальпии от температуры t'_n до t. Изменение энтальпии от 0° до t'_n взято по данным Келли ([15]).

чина примесей в исследуемых образцах не превышала 0,05%. Образцы были выточены из вольфрамовых прутков, приготовленных методом порошковой металлургии. Для учета теплопотерь образцами при падении их в калориметр вводилась поправка, рассчитанная по известным коэффициентам полного излучения вольфрама ([19],[20]). Поверхность образцов во всех опытах поддерживалась полированной. Для определения энтальпии использовались четыре образца (см. табл. 1).

Экспериментальная установка была герметичной, что давало возможность проводить опыты в вакууме порядка 10^{-2}—10^{-3} мм рт. ст. или в атмосфере аргона при давлении 1,05 ата (см. табл. 1).

Температура образца в печи измерялась оптическим пирометром с исчезающей нитью через стеклянную призму полного внутреннего отражения. Ошибка измерения температуры пирометром в интервале 2000—2400° оценивается в $\pm 0{,}7\%$. Чтобы достичь более точных результатов, измерение температуры производилось с помощью модели абсолютно черного тела, образованной полостью в образце. Сверху полость закрывалась вольфрамовым диском с центральным отверстием диаметром 2,3 мм для визирования пирометра. На дно полости насыпался тонкий вольфрамовый порошок для диффузного отражения излучения. В отличие от предыдущих работ ([11-13]), в этой серии опытов при измерении температуры выше 2000° применялась продувка слабым током аргона пространства между образцом и пирометром, чтобы рассеять пары и газы, которые иногда скапливались в малых количествах в верхней части нагревателя и попадали в поле зрения пирометра. Эффективность такой продувки неоднократно контролировалась опытами в вакууме как при исследовании вольфрама (см. табл. 1), так и других материалов ([14]).

На основании опытных данных ([11]) и результатов экспериментального определения энтальпии в этой работе были получены эмпирические уравнения для расчета энтальпии и теплоемкости вольфрама:

$$i_t - i_{0^\circ} = 0{,}03170t + 2{,}75 \cdot 10^{-6}t^2 + 8{,}1 \cdot 10^{-11}t^3; \quad (1)$$

$$c_p = 0{,}03170 + 5{,}50 \cdot 10^{-6}t + 2{,}43 \cdot 10^{-10}t^2; \quad (2)$$

$$\mu c_p = 5{,}828 + 10{,}11 \cdot 10^{-4}t + 4{,}47 \cdot 10^{-8}t^2, \quad (3)$$

где t — температура (°С); $i_t - i_{0^\circ}$ — изменение энтальпии от 0° до температуры t (ккал/кг); c_p — истинная удельная теплоемкость (ккал/кг·град); μc_p — истинная атомная теплоемкость (кал/г-атом·град). Атомный вес вольфрама в расчетных формулах принят равным 183,86, а соотношение между калорией и абсолютным джоулем 1 кал = 4,1840 абс. дж.

Эмпирическая формула (1) хорошо усредняет опытные данные ([11]) и опыты, приведенные в табл. 1. Наибольшее отклонение опытных точек от кривой, полученной по уравнению (1), не превышает 0,4% при измерении температуры термопарой в интервале 357—1200° и не превышает 0,56 и 1% при измерении температуры пирометром соответственно в интервалах 1000—2000 и 2000—2400°. Эти отклонения хорошо согласуются с расчетными максимальными относительными случайными ошибками экспериментального определения энтальпии, которые для тех же интервалов температур оцениваются величинами: $\pm 0{,}6$, $\pm 0{,}9$ и $\pm 1{,}2\%$.

Полученные эмпирические формулы можно рекомендовать для применения в интервале температур 0—2400°. Следует отметить согласованность этих формул с данными по истинной теплоемкости при 0° других исследователей ([1,8-10,16-18]).

В табл. 2 приведены сглаженные значения энтальпии и темплоемкости, рассчитанные по формулам (1), (2), (3).

Из известных работ, в которых применялся метод раскаленной нити, наиболее достоверные результаты получены Цвиккером ([1]). Его опыты отли-

чаются тщательностью методики измерений и широким температурным интервалом исследования. В области высоких температур (370—2250°) Цвиккер применял два косвенных, независимых друг от друга метода экспериментального определения истинной теплоемкости вольфрама. Максимальный разброс опытных точек, полученных двумя методами, относительно сглаживающей кривой, предложенной автором для интервала температур 0—2300°, не превышает ± (4—5)%. Эта сглаживающая кривая хорошо согласуется с его же низкотемпературными исследованиями теплоемкости

Таблица 2

Сглаженные значения энтальпии и теплоемкости

t, °C	$i_t - i_0$, ккал/кг	c_p, ккал/кг·град	μc_p, кал/г-атом·град	t, °C	$i_t - i_0°$, ккал/кг	c_p, ккал/кг·град	μc_p, кал/г-атом·град
0	0	0,03170	5,828	1300	46,03	0,03926	7,218
100	3,197	0,03225	5,930	1400	49,99	0,03988	7,331
200	6,451	0,03281	6,032	1500	54,01	0,04050	7,445
300	9,759	0,03337	6,135	1600	58,09	0,04112	7,560
400	13,12	0,03394	6,240	1700	62,23	0,04175	7,676
500	16,55	0,03451	6,345	1800	66,44	0,04239	7,793
600	20,03	0,03509	6,451	1900	70,71	0,04303	7,910
700	23,56	0,03567	6,558	2000	75,05	0,04367	8,029
800	27,16	0,03625	6,665	2100	79,45	0,04432	8,148
900	30,82	0,03685	6,774	2200	83,91	0,04498	8,269
1000	34,53	0,03744	6,884	2300	88,44	0,04563	8,390
1100	38,30	0,03804	6,994	2400	93,04	0,04630	8,512
1200	42,14	0,03865	7,106				

методом непосредственного нагрева при температурах 90—290° К. Кривые истинной теплоемкости по Цвиккеру и по уравнению (3) в начале интервала температур 0—2300° С расходятся между собою в пределах около 1%, совпадая при более высоких температурах.

Во второй, менее точной, но заслуживающей внимания работе ([2]), проведенной по методу раскаленной нити, охвачен интервал температур 927—2127°. В этой работе используются опытные точки, полученные только при нагревании нити, так как опыты при охлаждении нити имеют меньшую точность. Разброс опытных точек относительно усредняющей прямой, предложенной автором, достигает около ± 6%. Сама прямая имеет более крутой наклон и пересекает кривую истинной теплоемкости, рассчитанную по уравнению (3), примерно при 1750°, отклоняясь на концах перекрываемого интервала на 4,4% при низких температурах и на 1,5% при высоких. Такие отклонения не выходят за пределы разброса опытных точек в ([2]).

Опытные точки по энтальпии Егера и Розенбома ([9,10]), полученные по методу смешения в интервале температур 327—1604°, наиболее отклоняются от нашей расчетной кривой (1) при 1600°, располагаясь ниже ее на 1,5%. С уменьшением температуры расхождение уменьшается до полного совпадения при 600—800°, а потом снова увеличивается, так что крайние точки при температуре 300° располагаются на 0,5% выше нашей кривой.

Результаты работы ([8]), полученные в интервале температур 0—1500° на ледяном калориметре, представляются нам недостаточно точными из-за методических ошибок и возможной загрязненности образцов вольфрама, величина примесей в котором авторами не приводится. Расхождение кривой, рассчитанной по уравнению (1), с данными работы ([8]) наибольшее на концах перекрываемого интервала температур и достигает 3—5%.

Магнус и Гольцман ([16]) определяли энтальпию вольфрама при температурах 100—900°. Их опытные точки расходятся с нашей кривой в пределах 0,6—0,9%. В работе ([17]) опытные данные получены для температур

— 20 ÷ 500°. В интервале температур 100—500° они хорошо совпадают с кривой, рассчитанной по уравнению (1).

Лаборатория высоких температур
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Zwikker, Zs. Phys., **52**, 668 (1928). [2] A. G. Worthing, Phys. Rev., **12**, 199 (1918). [3] O. M. Corbino, Phys. Zs., **13**, 375 (1912). [4] M. Pirani, Verh. Deutsch. phys. Ges., **14**, 1037 (1912). [5] K. K. Smith, P. W. Bigler, Phys. Rev., **19**, 268 (1922). [6] P. F. Gaeher, Phys. Rev., **12**, 396 (1918). [7] L. I. Bocksthaler, Phys. Rev., **25**, 677 (1925). [8] F. Wust, A. Meuthen, R. Durrer, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, H. 204 (1918). [9] F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **30**, 457 (1930). [10] F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, Rec. Trav. chim., **51**, 1 (1932). [11] В. Я. Чеховской, Б. Я. Шумяцкий, К. А. Якимович, Инж.-физ. журн. **5**, № 9 (1962). [12] В. А. Кириллин, А. Е. Шнейдлин, В. Я. Чеховской, Инж.-физ. журн., **4**, № 2 (1961). [13] В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской, ДАН, **135**, № 1, 125 (1960). [14] В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской, ДАН, **139**, № 3, 645 (1961). [15] K. K. Kelley, Bureau of Mines Bull., 476 (1949). [16] A. Magnus, H. Holzmann, Ann. Phys., **3**, 585 (1929). [17] H. L. Bronson, H. M. Chisholm, S. M. Dockerty, Canad. J. Res., **8**, 282 (1933). [18] K. Clusius, P. Fransosini, Zs. Naturforsch., **14***a*, 99 (1959). [19] Г. Рибо, Оптическая пирометрия, М., 1934. [20] В. Коль, Технология материалов для электровакуумных приборов, М., 1957.