

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. С. Бархатов, Д. Н. Каган, А. Ф. Цицаркин,
Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович, Исследование
термодинамических свойств жидкой окиси алю-
миния, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 6, 1188–1191

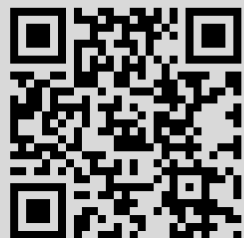
Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользова-
тельским соглашением

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

Параметры загрузки:

IP: 3.235.145.252

3 ноября 2024 г., 21:36:47



УДК 536.63:722

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКОЙ ОКСИ АЛЮМИНИЯ**

*Л. С. Бархатов, Д. Н. Каган, А. Ф. Цыцаркин,
Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович*

Проведено комплексное исследование свойств Al_2O_3 в конденсированной фазе. На базе проведенных экспериментов получены данные об энтальпии, теплоте плавления, теплоемкости, плотности, поверхностном натяжении до температуры 3100° К. В экспериментах особое внимание было уделено уточнению термодинамических свойств в окрестности точки плавления, а также существенному расширению интервала исследования в область высоких температур. Впервые выяснена температурная зависимость теплоемкости жидкой фазы. Применявшейся для совместного измерения плотности и поверхностного натяжения расплава метод максимального давления в газовом пузыре переработан в аналитическом отношении применительно к целям данного исследования.

Энтальпия и теплоемкость окиси алюминия в твердом состоянии изучены достаточно тщательно [1—4]. Но лишь в работах [4] и [5] проведено исследование калорических свойств окиси алюминия выше температуры плавления, причем расхождение результатов по теплоте плавления составляет 10%, а по теплоемкости ~30%. Ограниченность экспериментального материала и довольно узкий температурный диапазон исследований вообще не позволяли выяснить температурную зависимость теплоемкости жидкости.

Такое положение неудовлетворительно не только в научном плане, но также и для практики. Для установления корреляционных зависимостей между свойствами твердой и жидкой фаз необходимо, чтобы данные в жидкой фазе по своей надежности — при этом не только относительно энтальпии, но и по крайней мере относительно первых двух ее производных — не уступали данным в твердой фазе.

Для определения энтальпии, теплоты плавления и теплоемкости использовался метод смешения с применением калориметра с испаряющейся жидкостью. Подробности методики с описанием целого комплекса методических поправок и самой калориметрической процедуры приведены в [6].

Образцы нагревались в высокотемпературной печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями. В качестве контейнеров для окиси алюминия применялись герметичные ампулы из вольфрама и молибдена, снабженные соответствующими моделями абсолютно черных тел для измерения температуры оптическим пирометром. Ампулы герметизировались электронно-лучевой сваркой в вакууме. Внутреннее пространство установки заполнялось спектрально чистым аргоном. Температура ампулы в печи измерялась эталонным оптическим пирометром ЭОП-66 с индивидуальной градуировкой по первому разряду. Вводились стандартные при измерениях высоких температур поправки: на отличие степени черноты пирометрического канала от единицы, на поглощение стекла и призмы и т. д. В экспериментах использовался монокристаллический синтетический сапфир с чистотой 99,98%.

В качестве тарировочного вещества применялся вольфрам, энтальпия которого исследована в работах [7—10]. Данные [8—10] хорошо согла-

суются между собой, а данные работы [7] занижены более чем на 3%. Это приводит к мысли, что методика Хоча и Джонстона [7] имеет значительную систематическую погрешность, что подтверждается и существенно заниженными данными тех же авторов по энтальпии окиси алюминия.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по энтальпии вольфрама (1 — Leibowitz (1969); 2 — данные авторов; 3 — Чеховской и др. (1962); 4 — Hoch, Johnston (1961); 5 — Flagella, Hein (1968)).

Тарировочные измерения энтальпии вольфрама выполнены в интервале 2100—3200° К. Образцы изготовлялись из плавленого пруткового вольфрама диаметром 20 и 16 мм, конструкция их соответствовала конструкции ампул для Al_2O_3 . Результаты *, обработанные методом наименьших квадратов, представлены в виде уравнения

$$H_T - H_{273,15^\circ \text{К}} = -8,2041 + 0,02934 \cdot T + 3,199 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (1)$$

где T — °К; H — кал/г.

Значение $H_{273,15^\circ \text{К}} - H_{273,15^\circ \text{К}}$ для вольфрама принималось по данным [15]. Расхождение полученных данных с данными [8—10] не превышает 0,1%.

Измерение энтальпии твердой и жидкой фаз окиси алюминия проводилось в пяти сериях опытов в интервале 2050—3100° К. Результаты ** представлены на рис. 2 и описываются уравнениями (2) и (3). (На рис. 2: 1 — данные авторов; 2 — Чеховской и др., 1961, 1964; 3 — Кантор, Кандыба и др., 1962; 4 — Ferrier, Ollette, 1962; 5 — Ефремова, Матизен, 1971.) Температура плавления окиси алюминия — 2323° К (МПТШ-48) выбрана по результатам прямых измерений в новейших работах [11, 13, 14].

$$H_T^{\text{тв}} - H_{298,15^\circ \text{К}} = 4685 + 9,967 \cdot T + 0,6274 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 \quad (2000 \leq T \leq 2323^\circ \text{К}), \quad (2)$$

$$H_T^{\text{жидк}} - H_{298,15^\circ \text{К}} = -21616 + 47,613 \cdot T - 2,959 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (2323 \leq T \leq 3100^\circ \text{К}), \quad (3)$$

где T — °К; H — кал/моль.

Теплота плавления при $T = 2323^\circ \text{К}$, $\Delta H_{\text{плав}} = 25\,700$ кал/моль. Среднее отклонение результатов эксперимента от уравнения (2) составляет 0,2%, от уравнения (3) — 0,4%. Погрешность данных при температурах до 2750° К не более 1—1,2%, при более высоких температурах до 1,5% погрешность в определении теплоты плавления 4—5%.

Данные по энтальпии твердой фазы, полученные в предлагаемой работе, хорошо согласуются с результатами [1—4], за исключением узкой области около точки плавления, где данные [4] завышены на 1,6—1,7%, что, очевидно, связано с эффектом предплавления. Причиной его могли явиться загрязнения при использовании в [4] негерметичных ампул в условиях работы с графитовыми нагревателями и неочищенным инертным газом. В жидкой фазе при высоких температурах, где еще имеются экспериментальные данные [5] (2740° К), наблюдается хорошее согласие, чего нельзя сказать об области жидкой фазы около температуры плавления. Это, видимо, объясняется недостаточностью экспериментального материала [5] в этой области, что и заставило авторов выбрать линейную аппроксимацию данных, не передающую зависимость истинной теплоемкости от температуры. Результаты [4] в жидкой фазе, вероятно, из-за указанных выше причин имеют значительную систематическую погрешность и дают нереально большую величину энтальпии (и теплоты плавления) при весьма низком значении средней теплоемкости жидкой фазы.

Как видно из уравнения (3), теплоемкость жидкой фазы сразу после точки плавления падает с ростом температуры. Этот отнюдь не очевидный

* Здесь и далее 1 кал (международная) = 4,1868 Дж.

** Экспериментальные точки с описанием методики и установки приведены в [12].

факт ранее был обнаружен также для металлов и отражает, по-видимому, общую закономерность в поведении жидкости. Из уравнений (2) и (3) видно, что c_p возрастает при переходе через точку плавления, что коррелирует с увеличением удельного объема Al_2O_3 при плавлении. Средняя величина теплоемкости жидкой окиси алюминия в интервале 2323–3100° К несколько превышает значение по Нейману – Коппу $\mu c_p \approx 8 \cdot n$, где n – число атомов в молекуле жидкости. Это не удивительно, так как данное правило не учитывает вращательные и колебательные степени свободы.

Исследование плотности и поверхностного натяжения жидкой окиси алюминия осуществлялось методом максимального давления в газовом пу-

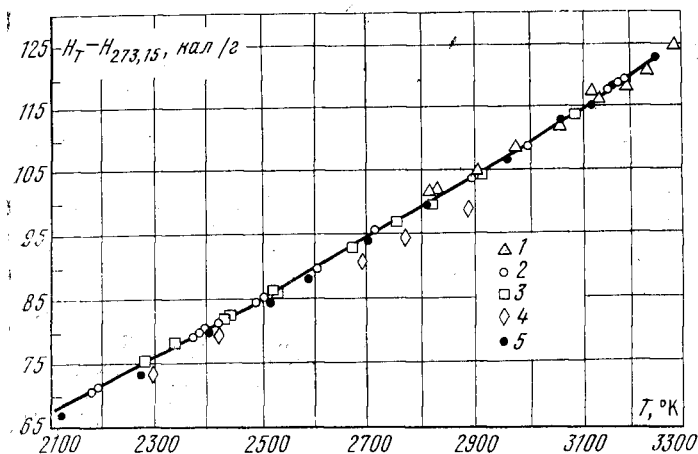


Рис. 1

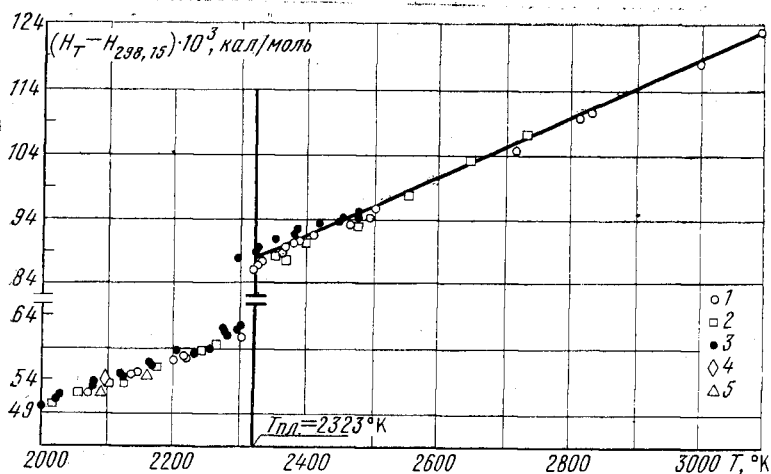


Рис. 2

зыре. Метод обладает рядом достоинств, существенных при работе в области высоких температур: незначительным влиянием испарения жидкости, возможностью дистанционного измерения основных величин (максимального давления, перемещения капилляра), обновлением и очисткой поверхности жидкости при каждом образовании пузыря. Проведено четыре серии измерений, в которых внутренний диаметр капилляра менялся от 1,5 до 3 мм. Капилляр и тигель изготовлялись в каждой серии из одинакового материала — молибдена или вольфрама. Перепад давления в системе контролировался по перемещению уровня жидкости в стеклянной трубке дифманометра катетометром, снабженным оптической трубой, с разрешающей способностью 0,05 мм.

Перемещение капилляра, погруженного одним концом в исследуемую жидкость, производилось специальным механизмом, смонтированным на верхнем фланце, и контролировалось микрометром с точностью 0,005 мм. Капилляр выводился из установки с помощью сильфона.

Температура измерялась пирометром ЭОП-66. Визирование пирометра производилось через отверстие диаметром 10 мм, сделанное в верхних торцовых экранах, на дно канала в боковой стенке тигля. Длина канала составляла 45 мм, диаметр — 3,4 мм. Степень черноты принималась равной единице.

Результаты измерений, выполненных до температуры 3000° К, описываются уравнениями

$$\rho = 5,035 - 0,965 \cdot 10^{-3}t, \quad (4)$$

$$\sigma = 1560,6 - 522,2 \cdot 10^{-3}t + 43,2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2, \quad (5)$$

где ρ — г/см³; σ — дин/см; t — °С. По плотности максимальный разброс полученных экспериментальных данных не превышает 0,4%, а максимальная погрешность результатов 0,7%, по поверхностному натяжению соответственно 1,3 и 1,5%.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской. Инж.-физ. ж., 4, 2, 3, 1961.
2. Р. И. Ефремова, Э. В. Магизен. V Всес. конф. по калориметрии. Изд. МГУ, 1971, стр. 344.
3. A. Ferrier, M. Ollette. Comptes Rendus, 254, 4293, 1962.
4. П. Б. Кантор, Л. С. Лазарева, В. В. Кандыба, Е. Н. Фомичев. Укр. физ. ж., 7, 210, 1962.
5. А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской, В. А. Петров. Инж.-физ. ж., 7, 5, 63, 1964.
6. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган. В сб. Теплофизические характеристики вещества, вып. 3. Изд. стандартов, 1970.
7. M. Hoch, H. L. Johnston. J. Phys. Chem., 65, 7, 1184, 1961.
8. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской, В. А. Петров. Докл. АН СССР, 144, 2, 390, 1962.
9. R. A. Hein, P. N. Flagella. General Electric Report, GEMP-578, 1968.
10. L. Leibowitz, M. G. Chasanov, L. W. Michler. Trans Met. Soc. AIME, 245, 981, 1969.
11. В. Я. Чеховской, М. М. Кенисарин, В. В. Кузичкин. Измерительная техника, Метрология, № 8, 1972.
12. Е. Е. Шпилрайн, Д. Н. Каган, Л. С. Баркхатов. High Temp.—High. Press., 4, 605, 1972.
13. Е. Н. Фомичев, П. Б. Кантор, В. В. Кандыба. Тр. метрологич. ин-тов, 110 (170), 135, 1971.
14. S. J. Schneider. Pure and Applied Chemistry, 21, 117, 1970.
15. R. Hultgren, R. Orr, P. Anderson, K. Kelley. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and alloys. N. Y.—London, 1963.