

УДК 536.421.1/722:546.881

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. БЕРЕЗИН, В. Я. ЧЕХОВСКОЙ,
член-корреспондент АН СССР А. Е. ШЕЙНДЛИН

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Достаточно точное измерение теплот плавления тугоплавких металлов до последнего времени затруднялось отсутствием таких тигельных материалов, которые не взаимодействовали бы с исследуемым жидким металлом и не загрязняли бы его. В связи с этим справочники по термодинамическим свойствам веществ содержат лишь оценочные значения теплот плавления тугоплавких металлов ⁽¹⁾.

В настоящей работе впервые приводятся данные по теплоте плавления ванадия, полученные в результате исследования этого металла в твердом и жидком состояниях вблизи температуры плавления. При этом энтальпия твердого ванадия измерена в интервале температур 1990—2173° К, а жидкого — в интервале 2195—2284° К. Эти данные удалось получить благодаря применению индукционного нагрева исследуемых образцов в электромагнитном «тигле» ⁽²⁾. Энтальпия образцов измерялась методом смещения в массивном медном калориметре с изотермической оболочкой ⁽³⁾. Порядок проведения экспериментов и особенности экспериментальной установки были описаны в ⁽⁴⁾.

Исследованный в данной работе металл получен электроннолучевой переплавкой порошка ванадия в глубоком вакууме и характеризуется общим содержанием примесей, не превышающим 0,06 вес. %. Его плотность при 20° С равна 6,1 г/см³, а удельное электрическое сопротивление 21,02 мом·см.

Измерения проводились в среде чистого аргона марки А при давлении 1,05 ат. Перед заполнением газом установка откачивалась до давления $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Температура образцов измерялась оптическим пирометром 1-го разряда типа ЭОП, проградуированным по рабочим эталонным температурным лампам. Предельная погрешность градуировки пирометра равна $\pm 1,5$ град. при 1400° С и $\pm 3,0$ град. при 2000° С ⁽⁵⁾. Для измерения истинной температуры твердых образцов использовалась модель абсолютно черного тела в образце в виде цилиндрической полости (отношение глубины к диаметру равно 7). При этом погрешность измерения истинной температуры ванадия вследствие несовершенства модели черного тела не превышает 0,1 % при 2000° С.

Измерение истинной температуры жидких образцов затрудняется тем, что в настоящее время в литературе отсутствуют надежные данные по спектральному коэффициенту излучения жидкого ванадия. Поэтому в данной работе были проведены специальные опыты с целью определить коэффициент излучения жидкого ванадия при длине волны пирометра 0,65 м. Для этого была измерена яркостная температура плавления ванадия. Это удалось сделать потому, что образец в двухфазном состоянии мог поддерживаться в индукторе длительное время, за которое можно было многократно измерить температуру в каждом опыте. То обстоятельство, что образец находился в двухфазном состоянии, доказывается результатами калориметрических опытов: в семи опытах измерена энтальпия двухфазных образцов (табл. 1). Весовые соотношения твердой и жидкой

Таблица 1

$T_{\text{ярк}}, ^\circ\text{K}$	$\epsilon_{\lambda=0,65 \mu}$	Энтальпия ($H_T - H_{298,15}$), кал/г-ат	$T_{\text{ярк}}, ^\circ\text{K}$	$\epsilon_{\lambda=0,65 \mu}$	Энтальпия ($H_T - H_{298,15}$), кал/г-ат
1984,1	0,365	=	1984,5	0,357	20272
1984,1	0,356	—	1986,9	0,362	18611
1985,7	0,359	19266	1983,2	0,355	19120
1984,5	0,357	17107	1985,7	0,359	—
1985,2	0,358	20408			
1985,4	0,359	19797	Ср. 1984,9 $\pm$ 0,8 * Ср. 0,358 $\pm$ 0,002*		

* $\pm 0,8^\circ\text{K}$ и 0,002 — доверительные интервалы случайных погрешностей определения $T_{\text{ярк}}$ и $\epsilon_{\lambda=0,65 \mu}$ соответственно с надежностью 0,95.

фаз в опытах были различными, однако яркостная температура оставалась постоянной в пределах погрешности уравнивания яркостей образца и нити пирометра. Всего было проведено десять опытов, в которых измерялась яркостная температура плавления. Результаты приведены в табл. 1. Там же приведены значения монохроматического коэффициента излучения жидкого ванадия $\epsilon_{\lambda=0,65 \mu}$, рассчитанные по яркостной температуре и истинной температуре плавления, которая принята равной 2190°K (⁴). Это значение температуры плавления ванадия согласуется с результатами ряда работ (^{6, 7}).

В (⁸) для каждого ванадия приведено значение $\epsilon_{\lambda=0,65 \mu} = 0,32$. Если воспользоваться этим значением и рассчитать по яркостной температуре плавления ванадия истинную, получим 2215°K . Это значение существенно превышает результаты тех работ, в которых измерялась температура плавления (^{6, 7}). Значение $\epsilon_{\lambda=0,65 \mu} = 0,358$ принято постоянным для всего температурного интервала исследования жидкого ванадия. Такое допущение в значительной мере оправдывается узостью температурного интервала и тем, что ϵ_{λ} , как правило, является слабой функцией температуры. В последующих опытах истинная температура жидких образцов рассчитывалась по измеренной яркостной.

Потери тепла излучением за время падения образца из индуктора в калориметр (0,19 сек.) оценивались на основании закона Стефана — Больцмана. При этом для твердого ванадия использовались значения интегрального полусферического коэффициента излучения $\epsilon_{\text{нт}}$ из (⁹). Для жидкого ванадия такие данные в литературе отсутствуют. Поэтому в данной работе для жидкого ванадия принято значение $\epsilon_{\text{нт}}$ твердого ванадия при температуре плавления. Это обстоятельство не может существенно повлиять на точность данных по энтальпии жидкого ванадия, поскольку относительная величина потерь тепла не превышает 0,7%. Площадь поверхности жидкого образца рассчитывалась по весу и плотности жидкого ванадия ($5,3 \text{ г/см}^3$ (¹⁰)). Вес твердых образцов находился в пределах 2,1—3,8 г, а жидких 1,5—2,5 г.

С тем, чтобы избежать разбрызгивания жидкого металла при ударе о дно приемной гильзы калориметра, в гильзу вставлена специальная медная пластинка.

Результаты измерения энтальпии твердого и жидкого ванадия, приведенные в табл. 2, обработаны методом наименьших квадратов. Уравнения, аппроксимирующие данные по энтальпии, имеют следующий вид: для твердого ванадия в интервале $1990\text{—}2190^\circ\text{K}$

$$(H_T - H_{298,15})_{\text{тв}} = -9395 + 11,0895 T, \text{ кал/г-ат}, \quad (1)$$

для жидкого ванадия в интервале $2190\text{—}2290^\circ\text{K}$

$$(H_T - H_{298,15})_{\text{ж}} = -4393 + 11,3220 T, \text{ кал/г-ат}. \quad (2)$$

Таблица 2

T, °K	H _T - H _{298,15} кал/г-ат		δ	T, °K	H _T - H _{298,15} кал/г-ат		δ
	эксп.	расч.			эксп.	расч.	
1989,9	12665	12672	-0,06	2155	14563	14503	+0,41
2028	13040	13095	-0,42	2173	14621	14703	-0,56
2066	13523	13516	+0,05	2195	20479	20459	+0,10
2091	13808	13793	+0,11	2196	20515	20470	+0,22
2096	13924	13849	+0,54	2202	20535	20538	-0,02
2123	14038	14148	-0,80	2203	20476	20550	-0,36
2126	14300	14181	+0,83	2210	20573	20629	-0,27
2140	14448	14337	+0,77	2223	20818	20776	+0,20
2143	14334	14370	-0,25	2238	21008	20946	+0,29
2146	14357	14403	-0,32	2254	21117	21127	-0,05
2153	14479	14481	-0,01	2264	21220	21240	-0,10
2153	14431	14481	-0,34	2284	21462	21467	-0,02

Примечания. 1. $\delta = 100 (\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{расч}}) / \Delta H_{\text{расч}}$. 2. При расчетах [принято 1 кал = 4,1840 дж; ат. вес = 50,942.

Доверительный интервал случайных погрешностей расчета энтальпии с гаджежностью 0,95 по уравнению (1) при 1990° K равен 0,88%; при 2125° K — 0,31%; при 2190° K — 0,51%; по уравнению (2) при 2190° K — 0,1%; при 2290° K — 0,15%.

Теплота плавления ванадия, рассчитанная по уравнениям (1) и (2),

$$\Delta H_{\text{пл}} = 5511 \pm 113 \text{ кал/г-ат},$$

где 113 кал/г-ат — доверительный интервал случайных погрешностей с вероятностью 0,95 (относительная погрешность равна 2,04%).

Приведенное в (1) оценочное значение теплоты плавления ванадия равно 5050 кал/г-ат, т. е. меньше измеренного нами на 8,4%. Соответственно энтропия плавления ванадия, по нашим данным, равна $\Delta S_{\text{пл}} = 2,52 \text{ кал/(г-ат} \cdot ^\circ\text{K)}$ (вместо 2,3 кал/(г-ат. °K) по (1)).

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Hultgren, R. L. Orr et al., Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, N. Y., 1963.
- ² E. C. Okress, D. M. Wroughton et al., J. Appl. Phys., **23**, № 5, 545 (1952).
- ³ В. Я. Чеховской, Б. Я. Березин, Теплофиз. высоких температур, **8**, № 6, 1320 (1970).
- ⁴ V. Ya. Chekhovskoi, A. E. Sheindlin, B. Ya. Berезin, High. Temp.-High. Press, **2**, № 3, 301 (1970).
- ⁵ Г. А. Крахмальникова, Э. А. Лапина, Измерительная техника, № 1, 44 (1970).
- ⁶ R. A. Oriani, T. S. Jones, Rev. Sci. Instr., **25**, № 3, 248 (1954).
- ⁷ D. J. McPherson, Trans. Am. Soc. Met., **44**, 1029 (1952).
- ⁸ W. F. Roeser, H. T. Wensel, Handbook of Chemistry and Physics, 37th ed., **11** (1956).
- ⁹ Л. К. Воронин, А. Н. Меркульев, Б. Е. Неймарк, Теплофиз. высоких температур, **8**, 4, 780 (1970).
- ¹⁰ В. И. Костиков, М. А. Маурах и др., Некоторые физические свойства жидких тугоплавких металлов и окислов, Сборн. статей под ред. В. П. Елютина, М., 1968.