

УДК 536.421.1 : 536.5.081

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Е. ШЕЙНДЛИН, М. М. КЕНИСАРИН,
В. Я. ЧЕХОВСКОЙ

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ОКИСИ ИТТРИЯ

Данная работа выполнена в плане международного научного сотрудничества, проводимого в соответствии с программой исследований рабочей группы Международной комиссии по высоким температурам и отнеупорам при ИЮПАК. Членами рабочей группы являются некоторые лаборатории СССР, США, Франции, Японии, Австралии, ФРГ, Англии, Норвегии, Нидерландов и др. Цель деятельности рабочей группы заключается в исследовании температур плавления перспективных тугоплавких веществ на унифицированных чистых образцах с тем, чтобы на основании этих коллективных исследований можно было бы рекомендовать наиболее достоверные значения температур фазовых переходов в качестве вторичных реперных точек Международной практической температурной шкалы МПТШ. Такие исследования необходимы для повышения точности передачи МПТШ, особенно в области температур выше 2000° С, где имеются всего две реперные точки (температуры плавления иридия и вольфрама).

Первым объектом исследования рабочей группы была окись алюминия. В результате анализа измерений (¹⁻⁶) температуры плавления окиси алюминия, проведенных в различных лабораториях мира, было рекомендовано наиболее достоверное значение точки плавления Al_2O_3 — 2054 \pm 6° С МПТШ-68 (⁵). На втором этапе членам рабочей группы было предложено исследование температуры плавления окиси иттрия. Унифицированные образцы окиси иттрия были получены плавкой в солнечной печи в атмосфере воздуха (^{7, 8}) и разосланы членам рабочей группы профессором Фоексом. Содержание окиси иттрия в исследуемых образцах составляло 99,995%.

Для определения температуры плавления использовался метод термического анализа на кривых нагревания и охлаждения. Окись иттрия общим весом ~ 60 г находилась в герметичном вольфрамовом тигле, который был сварен в вакууме при помощи электронно-лучевой сварки. Применение герметичного тигля имеет то преимущество, что при высоких температурах окись иттрия находится под равновесным давлением собственных паров и это способствует сохранению стехиометрического состава. Тигель имел высоту 70 мм и диаметр 25 мм. Содержание вольфрама в использованном металле было более чем 99,95%. Для измерения температуры окиси иттрия по оси тигля имелась цилиндрическая полость, служащая в качестве модели черного тела, с отношением глубины к диаметру 25 : 1. Несовершенство модели черного тела рассчитывали на основании работ (⁹⁻¹¹) и вводили соответствующую поправку в измерения температуры.

Нагревание тигля с окисью иттрия до высоких температур осуществляли в модифицированной вакуумной печи типа ТВВ-4, диаметр вольфрамового нагревателя которой был уменьшен с 65 до 35 мм. Тигель размещали в центре нагревателя. Над тиглем и под ним была система молибденовых экранов, создававших изотермические условия. Температуру тигля с образцом измеряли монохроматическим оптическим пирометром ЭОП-51, который визировали через призму полного внутреннего отражения на модель черного тела. Пирометр был проградуирован по группе темпера-

турных ламп типа СИ-10-300, аттестованных во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева в качестве рабочих эталонов. Величину пирометрического ослабления призмы полного внутреннего отражения определяли в отдельных опытах и учитывали при измерении температуры пирометром. Для предотвращения осаждения на призме паров от внутренних деталей печи, находившихся при высокой температуре, предусмотрена заслонка, которую убирали во время измерений. Влияние запыления призмы на показания пирометра в зависимости от продолжительности измерений исследовалось специально. Проведенные опыты показали, что за время измерения нескольких площадок плавления и затвердевания запыление призмы было незначительным и не оказывало влияния на результаты измерения в пределах ошибки фотометрирования.

Опыт проводили в следующем порядке. Печь откачивали до давления 10^{-4} мм рт. ст. После этого температуру тигля в печи повышали до температуры, которая была ниже точки плавления окиси иттрия на $15-20^\circ$. Образец выдерживали при этой температуре 10–15 мин. Затем температуру тигля повышали со скоростью 2–5 град/мин, при этом яркость нити пирометра непрерывно уравнивали с яркостью модели черного тела. Ток, протекавший через нить лампочки пирометра, регистрировался цифровым вольтметром класса 0,01. По достижении начала плавления температура образца остается постоянной в течение некоторого времени, и наблюдатель поддерживает яркость нити пирометра такой, чтобы она совпадала с яркостью модели черного тела в пределах ошибки фотометрирования. После окончания плавления температура образца резко возрастает. При измерении температуры затвердевания все операции выполнялись в обратном порядке.

Воспроизводимость температуры фазового перехода от опыта к опыту позволяет сделать вывод, что загрязнение окиси иттрия материалом тигля незначительно или его совсем не имеется. В результате 8 измерений получено среднее арифметическое значение температуры плавления окиси иттрия 2430°C (здесь и далее температура приводится в соответствии с МПТШ-68) со стандартным отклонением от среднего $\pm 2,2^\circ$ при максимальном значении 2434° и минимальном -2428° . Температура затвердевания, полученная также на основании восьми опытов, составляла 2430°C со стандартным отклонением от среднего $\pm 1,5^\circ$, при этом максимальная величина температуры затвердевания была равна 2433° , а минимальная -2429° . Отсюда следует, что точка затвердевания воспроизводится лучше, чем точка плавления. Среди 16 опытов по плавлению и затвердеванию окиси иттрия имеются также опыты, в которых положение тигля было смещено вверх или вниз относительно центральной части нагревателя на 15 мм для выяснения влияния на результаты измерения поля температур по высоте нагревателя. Эти опыты не показали какого-либо систематического различия в измеренных величинах температуры плавления и затвердевания. На основе данных по плавлению и затвердеванию, температура фазового перехода окиси иттрия принята равной 2430°C при среднем квадратичном отклонении от среднего значения $\pm 0,5^\circ$.

В соответствии с рекомендациями ⁽¹²⁾ оценены доверительные границы остаточной систематической погрешности измерения температуры плавления окиси иттрия. Для доверительной вероятности 0,95 они равны $\pm 7,3^\circ\text{C}$. При расчете остаточной систематической погрешности учитывали: погрешности $\pm 4,4^\circ$ и $\pm 1,5^\circ\text{C}$, которые обусловлены ошибками в определении величин пирометрического ослабления поглощающего стекла в пирометре и призмы соответственно; погрешность $\pm 4,7^\circ\text{C}$, вызванную экстраполяцией температурной шкалы пирометра выше 2000°C ; погрешность $\pm 0,7^\circ\text{C}$, которая связана с ошибкой электрических измерений силы тока в лампочке пирометра. Температурная поправка на несовершенство модели абсолютно черного тела равна $\pm 0,3^\circ\text{C}$, поэтому ошибкой

расчета этой поправки пренебрегали. Суммарная ошибка (систематическая и случайная) измерения температуры плавления окиси иттрия при доверительной вероятности 0,95, согласно схеме расчета (12), равна $\pm 8^\circ\text{C}$.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *T. P. Jones, J. Austral. Ceram. Soc.*, v. 5, 41 (1969). ² *W. Gorski, A. Dietzel, Rev. Int. Hautes Temp. et Refract.*, v. 6, 105 (1969). ³ *E. Н. Фомичев, П. Б. Кантор, В. В. Кандыба, Тр. метрологич. инст. СССР. Исследования в области высоких температур*, в. 110 (170), 135 (1971). ⁴ *M. M. Кенисарин, В. А. Кузичкин, В. Я. Чеховской, Метрология*, № 8, 15 (1972). ⁵ *S. J. Schneider, Pure and Appl. Chem.*, v. 21, № 1, 117 (1970). ⁶ *Union Intern. Chimie pure et Appl. commision hautes Températures et des refractaires. Rapport, Rev. Hautes Temper. et Refract.*, v. 7, № 1 (1970). ⁷ *M. Foex, Solar Energy*, v. 9, 61 (1965). ⁸ *M. Foex, Rev. Hautes Temper. et Refract.*, v. 3, 309 (1966). ⁹ *J. C. De Vos, Physica*, v. 20, 669 (1954). ¹⁰ *A. Gouffe, Rev. Optique*, v. 24, 1 (1945). ¹¹ *T. J. Quinn, Brit. J. Appl. Phys.*, v. 18, 1103 (1967). ¹² *С. Г. Рабинович, Метрология*, № 1, 3 (1970).