

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РАБОТЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 25 XII 1947)

Чем выше температура, при которой необходимо вести изучение системы, тем все труднее становится выбор материала для тигля. При температурах, превышающих 2000°C , экспериментатор в большинстве случаев уже не может рассчитывать на использование инертного тигля: взаимодействие между изучаемой системой и тиглем происходит столь энергично и быстро, что подбор достаточно инертного материала возможен лишь в редких, исключительных случаях. Иногда удается выбрать тигель так, чтобы вещество, из которого он построен, само представляло одну из твердых фаз изучаемой системы („равновесный тигель“). Такой способ работы накладывает, однако, большие ограничения, давая в лучшем случае возможность изучать только поле равновесия одного из твердых компонентов системы.

В связи с этим значительный интерес представляет метод экспериментирования при высоких температурах, который позволяет вести исследование без применения тигля. Такой способ может быть разработан, используя то самое обстоятельство, которое мешает обычному использованию тигля, — большую скорость процессов при высоких температурах. При достаточно высоких температурах скорость большинства процессов (и в том числе теплообмена излучением) возрастает настолько, что становится возможным осуществить многие процессы за время свободного падения небольшой крупинки изучаемого вещества в печи.

Численные значения скоростей большинства процессов при высоких температурах неизвестны. Поэтому рассчитать можно только процессы простого выравнивания температур и плавления (или вообще изотермического фазового превращения, если скорость его зависит только от скорости подвода тепла).

Закон Стефана-Больцмана дает следующее выражение для времени Z_1 (сек.), потребного для выравнивания температур между равномерно нагретой, замкнутой оболочкой (печью) и помещенным в нее шарообразным телом настолько малого размера, что разностью температур в различных его точках можно пренебречь:

$$Z_1 \cong \frac{D\gamma c}{\alpha} \cdot 6,05 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{T_1^3} \left[0,785 + 1,15 \lg \frac{2T_1(T_1 - T_2)}{\Delta T(T_1 + T_2)} - \text{arc tg} \frac{T_2}{T_1} \right]. \quad (1)$$

Здесь D — диаметр в см, γ — плотность ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$), c — удельная теплоемкость $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^{\circ}\text{C}}$, α — коэффициент лучеиспускания, T_2 — начальная температура ($^{\circ}\text{K}$) тела, T_1 — температура ($^{\circ}\text{K}$) равномерно нагретой, замкнутой оболочки (печи), ΔT — допускаемая разность температур между нагреваемым телом и печью.

Согласно этому выражению, время выравнивания температур между печью и нагреваемым телом при теплопередаче лучеиспусканием быстро уменьшается с ростом температуры печи.

Таким образом, для практики предлагаемого метода необходима тем более короткая печь, чем выше температура экспериментирования.

Время Z_2 (сек.), необходимое для завершения плавления (или вообще изотермического фазового превращения, скорость которого зависит только от скорости подвода тепла) малого тела шарообразной формы дается выражением:

$$Z_2 = \frac{D \gamma L}{\alpha} \cdot \frac{1,21 \cdot 10^{11}}{T_1^4 - T_n^4},$$

где L — теплота фазового превращения (кал \cdot г $^{-1}$), T_n — температура фазового превращения ($^{\circ}$ K).

Или, если $T_1 - T = \Delta T$ (допустимая разность между температурой печи и температурой фазового превращения) величина малая сравнительно с T_1 , то

$$Z_2 \approx \frac{D \gamma L}{\alpha} \cdot \frac{0,303 \cdot 10^{11}}{T_1^3 \cdot \Delta T}. \quad (2)$$

Это выражение дает время плавления при допустимой разности температур между печью и изучаемым телом. Или, другими словами, время, за которое тело, предварительно доведенное до температуры плавления, находясь в печи, также нагретой до температуры плавления (с точностью ΔT), успеет расплавиться.

Выражения (1) и (2) дают возможность рассчитать время, за которое тело с температурой T_2 , брошенное в печь, успеет расплавиться, при условии, что температура печи на величину ΔT превышает температуру плавления.

Практически экспериментатор может пользоваться печью с нагретой трубкой длиной около 100 см, что соответствует времени свободного падения около 0,4 сек. Если пользоваться печью такой длины и ограничиться изучением крупинки вещества диаметром не менее 0,03 см, то, как показывают подсчеты для различных веществ, предлагаемый метод можно использовать при температурах свыше 2300° С, если довольствоваться точностью выравнивания температур $\Delta T = \pm 30^{\circ}$ С. При этом возможный перепад температур между центром и поверхностью нагреваемой крупинки не превышает нескольких градусов и, следовательно, с ним можно не считаться.

Для экспериментальной проверки пригодности предлагаемого метода были определены температуры плавления некоторых тугоплавких веществ, для которых в литературе имеются достаточно надежные данные.

Печь представляла графитовую трубку с внутренним диаметром 1,7 см, внешним диаметром 2,4 см и длиной 80 см; нагревание осуществлялось непосредственным пропусканием через нее электрического тока (200—500 А, 20—30 В). Трубка помещалась в охлаждаемый кожух. Теплоизоляцией служила сажа. Печь устанавливается вертикально. Снизу греющаяся трубка печи соединяется со стеклянной трубкой так, что их оси лежат на одной прямой линии. Место соединения графитовой и стеклянной трубок, так же как и электрические контакты, охлаждается водой. Во время работы через печь пропускается азот. В верхней части греющейся трубки имеется приспособление, с помощью которого можно бросать в нее крупинки изучаемого вещества. Последние, пролетев греющуюся трубку в печи, попадают в стеклянную трубку, охлаждаются во время полета в ней и попадают в приемник.

Для измерения температуры печи в середине греющейся трубки имеется отверстие диаметром 0,8 см, в которую входит угольная трубочка, расположенная горизонтально. Эта трубочка проходит через кожух печи и служит для визирования внутренней полости греющейся трубки оптическим пирометром. Во время измерения температуры трубочка продувалась азотом (обращенный к оптическому пирометру конец трубочки снабжен плоско-параллельным стеклом). Применялся пирометр с исчезающей нитью, градуированный по стандартной вольфрамовой лампе, и вращающийся сектор для ослабления излучения печи — в качестве серого фильтра. Точность измерения температур $\pm 30^\circ\text{C}$.

Специальными измерениями с помощью передвигаемой модели абсолютно черного тела было установлено, что температура по оси греющейся трубки достаточно постоянна в средней части ее длиной 65 см.

Изучаемые вещества формовались в таблетки и обжигались (смесями Mo+W в атмосфере H_2). Таблетки измельчались и рассеивались на крупинки от 0,2 до 0,5 мм. Крупинки пропускались через печь при различных температурах. Та наинизшая температура печи, при которой пролетающие крупинки какого-либо вещества сплавлялись в шарики, считалась температурой плавления этого вещества.

Следует отметить, что такие вещества, как CaO и BeO, которые обычно не удается расплавить в печи с угольной трубкой без значительного восстановления их углеродом (вследствие чего все попытки определить их температуры плавления в угольной печи приводили к заниженным данным), при описанном выше способе работы сплавляются в совершенно белые шарики. Шарики CaO медленно растворяются в воде без выделения газа (проба на отсутствие CaC_2). Только небольшое число шариков оказывается окрашенным или несет на себе прилипшие кусочки графита. Эти шарики, вероятно, ударились о трубку печи во время падения; их легко отделить простым отбором.

Приводим таблицу, в которой сопоставлены определенные описанным способом температуры плавления некоторых веществ с наиболее вероятными величинами, найденными другими методами.

Таблица 1

	CaO	BeO	Mo	70% Mo, 30% W	50% Mo, 50% W
Найденные температуры плавления ($^\circ\text{C}$)	2620	2570	2450	2700	2820
Температуры плавления по литературным данным ($^\circ\text{C}$)	2585 ⁽¹⁾	2570 ⁽¹⁾	2420 ⁽²⁾	2680 ⁽²⁾	2850 ⁽²⁾

До настоящего времени предлагаемый метод использован автором для определения температур плавления индивидуальных химических веществ и таких растворов, где линии солидуса и ликвидуса лежат близко друг к другу, как, например, в системе Mo—W.

Возможно, однако, что и скорости многих других процессов достаточно велики для того, чтобы использовать этот метод для изучения равновесий при температурах, превышающих $2300\text{--}2400^\circ\text{C}$.

Поступило
22 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Ruff, Z. angew. Chem., 46, 1 (1933). ² М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 2, 1941, стр. 872.