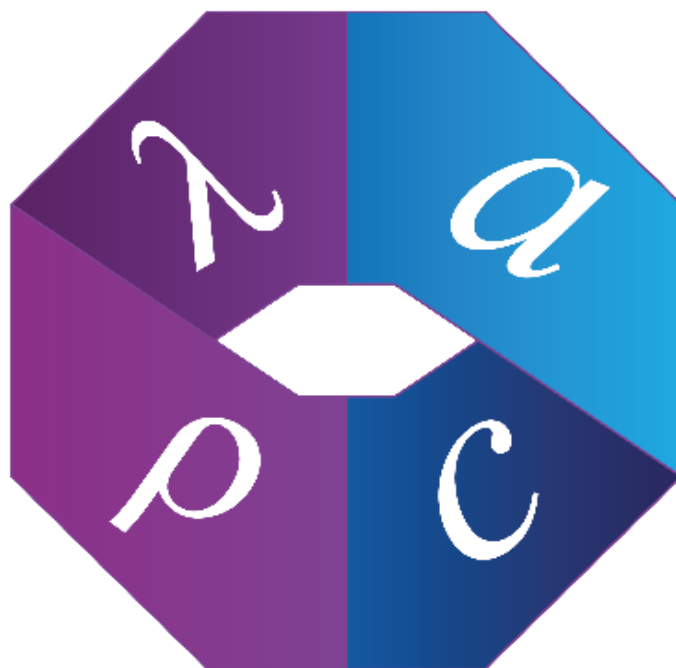


**IV МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**



**СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЕЩЕСТВ**

17 – 18 мая 2017 года

**Санкт-Петербург
2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

***«Современные методы
и средства исследований
теплофизических свойств веществ»***

17 – 18 мая 2017 года

Сборник трудов

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2017

УДК 004; 53; 54; 531; 532; 535; 536; 538; 539;
541; 544; 546; 550; 551; 577; 621; 623; 624;
629; 643; 664; 665; 666; 669; 678; 699
ББК 22.36; 31.3; 31.31; 31.32; 38.113

IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ».
17 – 18 мая 2017 г.: Сборник трудов. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. – 262 с.
ISBN 978-5-7577-0575-0

В сборнике представлены материалы докладов по следующим направлениям: методы и средства исследований теплофизических свойств веществ; метрология и автоматизация теплофизических измерений; результаты исследований теплофизических свойств в области низких и умеренных температур.

Редакционная коллегия: И.В. Баранов, Ю.П. Заричняк, С.Е. Буравой, Е.С. Платунов, Е.В. Тамбулатова, В.А. Самолетов

Рекомендованы к изданию советом мегафакультета БТиНС Университета ИТМО 10.10.2017 № 6.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2017
© Авторы, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Ивлиев А.Д. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	8
Пономарев С.В., Дивин А.Г. ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ И МОДЕРНИЗАЦИИ МЕТОДОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	16
Лепешкин А.Р. НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ, ВИБРОУСКОРЕНИЙ И СИЛ	29

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ №1. МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ И СРЕДСТВА АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

СЕКЦИЯ №2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Председатель – д.т.н., проф. Баранов Игорь Владимирович

Секретарь – Крылов Василий Александрович

Андреев А.С., Иванов В.А., Алексеев Р.З., Большев К.Н. ВНЕДРЕНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ КОНЕЧНОСТЕЙ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ЛЕЧЕНИИ ХЛАДОТРАВМ	42
Андреев А.С., Нифонтов К.Р., Алексеев Р.З., Стручков Н.А. ИЗМЕНЕНИЕ ОБЩИХ КЛИНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ СЕРДЕЧНОСОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ХОЛОДОВОЙ ТРАВМЕ У СОБАК	49
Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мельников Г.А. ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ	54
Балабанов П.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ	70
Новотельнова А. В., Асач А. В., Тукмакова А. С., Ережеп Д., Голубкова С. М. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА ОТ КОЖНОГО ПОКРОВА ТЕЛА ЧЕЛОВЕКА ВО ВРЕМЯ СЕАНСА КРИОТЕРАПИИ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЭЛЕТКРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ	75
Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Николаева К.В., Танаева С.А. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМО- И РЕАКТОПЛАСТОВ, НАПОЛНЕННЫХ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР (-125 – 175) °С	82

Костко А.Ф., Пинчук О.А. ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ	91
Асач А.В., Исаченко Г.Н., Орлов Ю.В., Москвичева М.А. ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА	97
Лукьянов К.В., Старостин А.А., Скрипов П.В. МЕТОД ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПЕРЕНОСА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ПРОВОЛОЧНОГО ЗОНДА	107
Мельников Г.А., Игнатенко Н.М., Шахов А.В., Сучилкин В.В. РАЗНОСТЬ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ	115
Пилипенко Н. В., Аблов Д. В. МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА И УТОЧНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ ПУТЕМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	121
Пинчук О.А., Костко А.Ф. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ– ПАР В СИСТЕМЕ NH_3 – H_2O	127
Старостин А.А., Котов А.Н., Шангин В.В. РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМОРЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ	136
Чуриков А.А., Дивин А.Г., Егоров А.С., Мочалин С.А. ТЕПЛОВОЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ОБЪЕКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	141

Ходунков В.П. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ТЕРМОМЕТРИИ	152
Ходунков В.П. ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ И СВЕРХМАЛЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОПРОТИВЛЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	164
Шишкин Н.Е., Анисимов М.П., Терехов В.И. ГЕНЕРАЦИЯ ПАРОВЫХ ЗАРОДЫШЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ НАНОЖИДКОСТИ	173
Арутюнов Б. А., Рытова Е. В. КОРРЕЛЯЦИЯ ДАННЫХ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ОБОБЩЕННОЙ БЕЗРАЗМЕРНОЙ ФОРМЕ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	184
Барбин Н.М., Колбин Т.С., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА ПРИ НАГРЕВАНИИ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА.....	189
Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА НЕОДИМА И КАЛЬЦИЯ $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К.....	198
Колесников Б.П. ЭФФЕКТИВНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ МАКРОСКОПИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕД ДО И ПОСЛЕ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ.....	203
Конышева Н.А., Чуриков А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫХ ПАРАМЕТРОВ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ.....	210

Лапардин Н.И. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР И ВЯЗКОСТЬ СМЕСИ СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 46 И ХЛАДОНА R410A.....	219
Мирская В. А., Назаревич Д. А., Ибавов Н. В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА УСТАНОВКЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ.....	227
Магомадов А.С., Королева Ю.В., Манрикиян А. И. ПРОЦЕССЫ УЛАВЛИВАНИЯ ВЛАГИ ИЗ ВОЗДУХА ПОСРЕДСТВОМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО ВЕЩЕСТВА.....	236
Rasulov S.M., Abdulagatov I.M., Isaev I.A. SATURATED LIQUID DENSITIES AND VAPOR-PRESSURE MEASUREMENTS OF MRTHYL PALMITATE AT HIGH TEMPERATURES.....	245
Егоров А.С., Сенкевич А.Ю. МЕТОД И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОВОГО НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ....	257

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

д. ф.-м.н., профессор Ивлиев А. Д.

ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет»

620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, д.11

ad_i48@mail.ru

ELECTRONIC THERMAL CONDUCTIVITY IN METAL SYSTEMS BASED ON TRANSITION METALS

grand ph.d., professor Ivliev A.D.

FGAOU VO "The Russian State

Professional and pedagogical university »

620012, Ekaterinburg, 11, Mashinostroiteley str.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-08-00275 и № 14-08-00228)

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants No. 11-08-00275 and No. 14-08-00228)

Рассмотрены механизмы рассеяния электронов в металлических веществах на основе переходных металлов. Показано, что в чистых поликристаллических переходных металлах вид температурной зависимости электронной теплопроводности определяется характером зависимости плотности электронных состояний от энергии. В наноматериалах, а также в многокомпонентных системах, температурные зависимости электронной теплопроводности определяются еще особенностями фазового состава и некоторыми технологическими особенностями изготовления данных материалов.

Ключевые слова: переходные металлы, электронная теплопроводность, теплоемкость, температура.

Article describes the electrons mechanisms, scattering in metallic substances on a basis of the transition metals. The form of the temperature dependence of the electronic thermal conductivity in pure polycrystalline transition metals is determined by the nature of the dependence of the density of electronic states on energy. In nanomaterials, as well as in multicomponent systems, the temperature dependences

of the electronic thermal conductivity are determined by the phase composition and manufacturing features.

Keywords: transition metals, electronic thermal conductivity, heat capacity, temperature.

Введение

Переходными металлами называются элементы Ib - VIIIb подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева, находящиеся в конденсированной фазе. Свойства переходных металлов заметно отличаются от свойств простых металлов (элементов Ia подгруппы). В частности, теплофизические свойства переходных металлов также обнаруживают специфические особенности.

В металлах, как известно, перенос энергии (теплоты) осуществляется несколькими механизмами [1-3]. За исключением самых низких температур наиболее значимыми оказываются два: фононный и электронный. При этом фононный механизм по мере роста температуры ослабевает и, если не рассматривать области фазовых превращений, изменяется монотонно. Во всяком случае, это справедливо для температур больших, чем температуры Дебая. Таким образом, характер температурной зависимости теплопроводности в основном определяется электронным переносом.

По мере роста температуры оказывается справедливым закон Видемана-Франца [1-3], устанавливающий взаимосвязь между электронной теплопроводностью и удельной электрической проводимостью. Опираясь на закон Видемана-Франца можно увидеть, что в переходных металлах перенос теплоты (энергии) определяется в основном электронным механизмом. Вклад решетки в данный процесс на порядок ниже. Таким образом, анализ передачи теплоты в переходных металлах оказывается связан с процессом переноса электрического заряда. Данное обстоятельство характерно для всех металлов, а не только для переходных.

В данной работе мы будем рассматривать процесс электрон-фононного рассеяния, хотя необходимо иметь в виду, что в ряде переходных металлов существуют области температур, в которых заметный вклад в рассеяние электронов дает магнитный механизм.

Модель. Электрон-фононное взаимодействие

Теория кинетических явлений в простых металлах изучена достаточно подробно [1-3]. Говоря об электронном механизме переноса энергии и заряда, можно отметить, что по мере нагрева при учете электрон-фононного рассеяния удельное электрическое сопротивление ρ простых металлов оказывается пропорционально температуре ($\rho \sim T$). При этом электронная составляющая теплопроводности λ_e оказывается практически независимой от температуры ($\lambda_e \approx const$). В целом эти результаты находятся в хорошем согласии с опытом [4], что говорит о правильности исходных положений теории.

Сопоставление результатов теории, справедливой для простых металлов, с экспериментальными данными, установленными для переходных металлов [4], указывает на принципиальные противоречия между ними. Прежде всего, оказывается, что величина удельного электросопротивления переходных металлов значительно выше, а электронная теплопроводность – значительно ниже, чем у простых металлов. У переходных металлов ρ становится сложной функцией температуры, а электронная теплопроводность λ_e приобретает зависимость от температуры (чаще всего, возрастает по мере нагрева).

Естественно, что причина подобных противоречий должна быть связана с особенностями электронной структуры переходных металлов. Передача заряда и энергии в металлах осуществляется так называемыми электронами проводимости – коллективизированными электронами, которые образуют частично заполненную энергетическую зону (зону проводимости). В простых металлах зона проводимости создается электронами, находящимися на внешней оболочке атома щелочного металла. Эти электроны, используя систематику квантовой механики, называются s -электронами. Таких электронов, в расчете на каждый атом простого металла, оказывается по одному. Одинаковые по своим свойствам s -электроны, образуют однородную s -зону проводимости. Подобного типа зона проводимости получила название однополосной.

Зона проводимости переходных металлов, как показывают теория и опыт, не является однородной. Каждый атом переходного металла передает в зону проводимости несколько электронов, принадлежащих различным состояниям в атоме (в общем случае: s , p , d , f). Энергии этих различных по своим свойствам электронов оказываются близки, благодаря чему они попадают в одну энергетическую зону. Зона проводимости становится многополосной. В ней, в общем случае, можно выделить s -полосу, p -полосу, d -полосу и f -полосу. Свойства электронов, принадлежащих различным полосам зоны проводимости, могут сильно отличаться, благодаря чему их вклад в процессы накопления и переноса теплоты оказывается различен.

Наличие нескольких электронных полос существенно усложняет процесс анализа свойств переходных металлов. Поэтому, обычно рассматривают простейший вариант многополосной зоны проводимости – двухполосный, который был предложен Моттом [1]. Данный вариант многополосной модели (модель sd -проводимости) позволяет на качественном уровне объяснить многие особенности физических свойств переходных металлов.

В соответствии с моделью Мотта электроны зоны проводимости можно разделить на две полосы: легкие (s -электроны) и тяжелые (d -электроны). Легкие электроны подвижны (они подобны коллективизированным электронам простых металлов). Тяжелые электроны обладают низкой подвижностью. За счет этого они сами по себе практически не вносят вклад в процесс переноса заряда и энергии, но обладают способностью нагреваться (что дает вклад в

теплоемкость электронов проводимости). Таким образом, как и в простых металлах, проводимость осуществляется за счет s-полосы, и расчет электросопротивления с учетом электрон-фононного рассеяния дает в принципе такой же результат, что и для простых металлов.

Однако в многополосных системах электронов процесс рассеяния может приводить к переходам s-s (как в простых металлах), и к переходам s-d. То есть, за счет рассеяния на фоне s-электрон изменяет параметры своего движения (импульс и энергию) и переходит в другое квантовое состояние. Вероятность перехода s-s или s-d зависит в частности от того, какова плотность состояний s- и d-электронов при энергиях, близких к химическому потенциалу зоны проводимости [1-3]. Приблизительно данный процесс можно описать таким соотношением [5]: $\rho = \rho_s + \rho_{sd}$.

Плотности состояний в s-полосе N_s и в d-полосе N_d неодинаковы. Расчет и опыт показывают, что обычно N_d значительно (в несколько раз) превышает величину N_s . Следовательно, при рассеянии переходы электронов в d-полосу оказываются во много раз более вероятными, чем переходы в s-полосу. Как уже упоминалось, d-электроны тяжелые, и s-электрон, попав в d-полосу теряет подвижность и в дальнейшем в переносе заряда и энергии участия не принимает. Данный процесс эквивалентен возрастанию электросопротивления. По оценке Займана [1] увеличение сопротивления пропорционально отношению плотностей состояний в d- и s-полосах. Следовательно, $\rho_{sd} \approx \rho_s N_d / N_s$. С учетом данного соотношения можно переписать формулу для полного сопротивления двухполосной зоны проводимости [5]: $\rho \approx \rho_s + \rho_s N_d / N_s$. Во многих случаях, учитывая, что $N_d \gg N_s$, формулу для удельного электросопротивления записывают в виде: $\rho \approx \rho_s N_d / N_s$. Данное соотношение, несмотря на некоторую нестрогость, позволяет пояснить характер изменения теплофизических свойств переходных металлов при высоких температурах.

Необходимо также отметить, что процесс рассеяния, связанный с переходами s-электронов в d-полосу не означает того, что s-электроны исчезнут (закончатся). Дело в том, что все электроны зоны проводимости участвуют в термическом взаимодействии и во взаимодействии с электрическим полем (если рассматривается электрическое сопротивление). За счет этих взаимодействий также изменяются параметры движения электронов, что приводит к переходам электронов в новые состояния. Переходы происходят не только s-s и s-d, но и d-d и d-s. Переходы d-электронов в s- и d-полосы не отражаются на величине электросопротивления, поскольку подвижность d-электронов низкая. Однако за счет таких переходов поддерживается практически равновесная концентрация электронов в полосах.

Чистые металлы

Рассмотрим свойства переходных металлов. Удельное электросопротивление ρ_s , также как и в простых металлах, при высоких

температурах возрастает пропорционально температуре T . Однако с температурой изменяется соотношение N_d/N_s . Это изменение происходит по нескольким причинам, которые в данном случае анализировать не будем. Благодаря зависимости отношения плотностей состояний от температуры, функция $\rho(T)$ перестает быть линейной. У многих переходных металлов величина N_d/N_s составляет несколько единиц, и уменьшается при нагреве. За счет этого абсолютная величина удельного электрического сопротивления переходных металлов оказывается в несколько раз большей, чем у простых металлов. Снижение N_d/N_s приводит к тому, что зависимость $\rho(T)$ отличается от линейной и приобретает отрицательную кривизну.

В соответствии с законом Видемана-Франца электронная теплопроводность таких металлов становится возрастающей функцией температуры. Учитывая, что электронный механизм теплопроводности является подавляющим, общая теплопроводность и температуропроводность подобных переходных металлов также увеличивается при нагреве.

Высокая плотность состояний электронов в d-полосе является причиной того, что электронная теплоемкость переходных металлов в несколько раз больше, чем у простых металлов. Этот вклад электронов измеряется, на основании чего может быть оценена величина плотности состояний.

Данные зависимости теплофизических свойств наблюдаются на опыте для многих переходных металлов [4]. Наиболее отчетливо, они заметны для редкоземельных металлов [5], для которых sd-модель является очень хорошим приближением.

Существуют переходные металлы, для которых величина отношения N_d/N_s не превышает 2 (это, например, подгруппа хрома [4]). Для этих веществ характерно возрастание N_d/N_s при нагреве. В результате удельное электросопротивление возрастает с повышением температуры более резко, чем по линейному закону (т.е. зависимость имеет положительную кривизну). Наблюдается активный рост электронной теплоемкости и падение электронной и общей теплопроводности и температуропроводности. Эти результаты теоретического рассмотрения также находятся в согласии с опытом [4].

Следует отметить, что sd-механизм переноса оказывает влияние на свойства переходных металлов, связанные с рассеянием носителей заряда и энергии под действием и других причин. В частности, в редкоземельных металлах при магнитном рассеянии [6]. Особенности, связанные с многополосным характером проводимости, проявляются и в окрестностях температур фазовых превращений [7, 8].

Сплавы

Свойства сплавов существенно зависят от того, сколь близки характеристики исходных компонентов (в первую очередь решеточные и электронные характеристики). Если различия невелики, то соответствующие

сплавы образуют твердые растворы – системы с хаотическим расположением исходных компонентов в решетке сплава, которая соответствует решетке компонентов твердого раствора. Анализ подобных систем, как показывает опыт, производится с тех же позиций, что и переходных металлов. Постепенно, по мере изменения концентраций, происходит изменение плотности электронных состояний d-электронов, и изменяется удельное электрическое сопротивление и электронная теплопроводность.

Однако, если характеристики исходных компонентов отличаются значительно, то твердые растворы образуются не во всем диапазоне концентраций. В некотором диапазоне концентраций и температур происходит образование интерметаллидов – то есть химических соединений элементов сплава, обладающих специфической кристаллической решеткой, и имеющих свойства, резко отличающиеся от свойств компонентов. Из приведенного определения понятно, что сопоставлять электронную теплопроводность интерметаллидов и компонентов сплава бессмысленно. Каждый интерметаллид следует рассматривать отдельно. Имеющийся экспериментальный материал позволяет считать, что изложенные выше соображения о характере изменения электронной теплопроводности оказываются в силе и для интерметаллидов.

Наноматериалы

Переходные металлы широко используются для создания наноматериалов. Наноматериалы изготавливают на базе одного металла, либо на многокомпонентной базе. В целом наносостояние следует рассматривать как метастабильное состояние твердофазного вещества.

Очевидно, что свойства такого вещества определяются не только характеристиками компонентов, но и характеристиками взаимосвязи наночастиц. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет утверждать, что во многих случаях именно характер взаимосвязи частиц является определяющим в теплопередаче наноматериала. Как правило, не отоженный материал обладает при низких температурах малой теплопроводностью, значительно меньшей, чем теплопроводности исходный массивных компонентов. Однако, при протекании отжига (а для этого часто требуются невысокие температуры, чуть выше комнатных) теплопроводность возрастает и после нескольких циклов нагрева-охлаждения свойства наноматериала становятся такими же как и свойства соответствующего сплава. Иными словами, происходит спекание и наноструктура сплава перестает существовать.

В зависимости от технологии изготовления наноматериалов создаются различные значения теплопроводности для веществ с одинаковыми исходными компонентами. Это тоже указывает на то, что именно особенности структуры являются определяющими в формировании того или иного свойства. Иными словами, на процессы переноса энергии и рассеяния носителей оказывают

влияние и другие процессы (см., например, [9-10]). Данные процессы маскируют электронный вклад, его выделение из общей теплопроводности часто не представляется возможным.

Можно сделать вывод о том, что в общем случае для наноматериалов не удастся построить простую теоретическую модель, опирающуюся на базовые постулаты, позволяющую выяснить характер изменения теплопроводности при нагреве.

Вместе с тем, существуют и такие наноматериалы, для которых влияние структуры не носит такого решающего значения. Для данных случаев возможно качественное описание особенностей электронного теплопереноса на основании модели sd-проводимости.

Выводы

Электронная теплопроводность переходных металлов и сплавов имеет ряд особенностей, которые могут быть объяснены на основании модели многополосной проводимости.

Список литературы:

1. Ziman J. M. *Electrons and Phonons*. Oxford at the Clarendon Press. 1960. (Имеется перевод: Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 488 с.)
2. Berman R. *Thermal Conduction in Solids*. Oxford at the Clarendon Press. 1976. (Имеется перевод: Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.)
3. Blatt F. J. *Physics of Electronic Conduction in Solids*. McGraw-Hill Book Company. 1968. (Имеется перевод: Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.)
4. Зиновьев В. Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
5. Ивлиев А. Д. Кинетические свойства твердого иттрия при высоких температурах // *Физика металлов и металловедение*. 1993. Т. 75, вып.2. С. 9-14.
6. Ивлиев А. Д., Куриченко А. А., Векшин И. М. *Высокотемпературная теплопроводность твердых растворов системы Y-Ню*. Теплофизика высоких температур, 2016. Т. 54, № 2. С. 219-222.
7. Мешков В. В., Ивлиев А. Д., Черноскутов М. Ю. Аномальные изменения теплофизических свойств железа АРМКО в окрестностях температур фазовых переходов. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2015. № 22 (377). Физика. Вып. 21. С. 32–41.
8. Ивлиев А. Д., Глаголева Ю.В. Особенности механизмов рассеяния носителей заряда в сплавах Co-Cr при высоких температурах. *Физика твердого тела*, 2011. Т. 53, № 6. С. 1106-1111.

9. Chen T. Y., Chien C. L., Manno M., Wang L., Leighton C. Ballistic Heat Transport in Nanocontacts. *Physical Review B*, 2010. V. 81. P. 020301-1 – 020301-4.

10. Zhun-Yong Ong, Gang Zhang. Efficient approach for modeling phonon transmission probability in nanoscale interfacial thermal transport. *Physical Review B*, 2015. V. 91. P. 174302-1 – 174302-17.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ И МОДЕРНИЗАЦИИ МЕТОДОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

д.т.н., профессор Пономарев С.В.¹, д.т.н., доцент Дивин А.Г.²

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

392000, Тамбовская область, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

¹svponom@yahoo.com, ²kafedra@uks.tstu.ru

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING AND OPTIMIZATION FOR DESIGNING AND MODERNIZING METHODS AND DEVICES FOR THERMOPHYSICAL MEASUREMENTS

¹grand ph.D., professor Ponomarev S.V.,

²grand ph.D., associate Professor Divin A.G.

FGBOU VO "Tambov State Technical University"

392000, Tambov Region, Tambov, 106 Sovetskaya str.

В статье представлены результаты научно-исследовательских работ, выполненных в ФГБОУ ВПО «ТГТУ» в 1972–2017 годах. Отличительной особенностью этих работ является стремление (еще на этапе проектирования новых и/или модернизации уже имеющихся методов и средств теплофизических измерений) на основе использования математических методов метрологии выбрать *оптимальные*: 1) *режимные параметры* измерительных операций разрабатываемых и модернизируемых методов экспериментального определения теплофизических веществ и материалов; 2) *условия и параметры функционирования* алгоритмов и программ для обработки экспериментальных данных; 3) *основные конструкционные размеры* измерительных ячеек и устройств проектируемых приборов.

Ключевые слова: математическое моделирование, теплопроводность, теплоемкость, температура, оптимизации методов и средств теплофизических измерений.

The article presents the results of scientific research carried out at the TSTU in 1972-2017. This article distinctive feature is the desire (at the stage of designing new and / or modernizing already available methods of thermophysical measurements) to select the optimal decision, using the mathematical methods of metrology: 1) the measuring operations mode parameters of the developed and modernized methods for the experimental determination of thermophysical substances and materials; 2) functioning conditions and parameters of algorithms and programs for processing experimental data; 3) the basic structural dimensions of the measuring cells and devices.

Keywords: mathematical modeling, heat conductivity, heat capacity, temperature, optimization of methods and means of thermophysical measurements.

Введение

На основе опыта разработки методов устройств для теплофизических измерений можно сформулировать три главных варианта [1] возможных подходов к выбору оптимальных режимных параметров разрабатываемых методов, условий функционирования алгоритмов обработки данных и рациональных конструкционных размеров измерительных ячеек.

1. *Чисто теоретический подход*, предусматривающий постановку математической задачи оптимизации и ее решение с использованием известных методов решения таких задач. Примеры постановки и решения задач выбора оптимальных режимных параметров и рациональных конструкционных размеров измерительных устройств в теплофизических измерениях рассмотрены в [1-7]. Недостатком чисто теоретического подхода является невозможность учесть в математической постановке задачи все детали и особенности процесса измерения и измерительного устройства.

2. *Использование чисто экспериментального подхода*, например, путем проведения измерений теплофизических свойств (ТФС) эталонных материалов и веществ (с известными теплофизическими свойствами) и последующим выбором оптимальных режимных параметров используемого метода и рациональных конструкционных параметров применяемого измерительного устройства на основе полученных экспериментальных данных. Во многих случаях такой подход может казаться привлекательным (особенно для исследователей, предпочитающих работать без применения математики), т.к. он позволяет обойтись без постановки и решения математической задачи оптимизации. Для успешного применения такого подхода необходимо очень глубоко понимать физические основы метода измерений и на интуитивном уровне чувствовать от каких наблюдаемых в ходе эксперимента параметров зависят и могут контролироваться (выбираться, управляться) оптимальные режимные параметры процесса измерений. Можно утверждать, что рассматриваемый экспериментальный подход на практике требует больших затрат финансовых, материальных, человеческих и временных ресурсов, причем, во многих случаях не приводит к получению ответов на поставленные вопросы оптимизации.

3. Наиболее правильным и успешно приводящим к цели является *теоретико-экспериментальный подход*, предусматривающий сочетание двух перечисленных выше подходов. Согласно этому подходу для достижения поставленной цели оптимизации следует действовать следующим образом:

а) сначала надо на основе применения математических средств метрологии поставить и решить задачу оптимизации как режимных параметров метода измерения, так и конструкционных размеров измерительного устройства; при

этом надо не забывать, что полученные решения не совсем точны, т.к. при постановке математической задачи оптимизации были приняты ряд допущений, позволившие упростить формулировку задачи, но не позволяющие учесть все особенности рассматриваемого процесса; в результате выполнения этого начального этапа работы появляются ориентировочные значения режимных параметров метода и конструкционных размеров измерительного устройства;

б) на втором этапе работы надо изготовить опытный экземпляр или макет измерительного устройства и, путем проведения экспериментальных измерений с веществами и материалами с известными ТФС, оценить реальные погрешности измерений и сделать выводы о практической возможности использования полученных на предыдущем этапе теоретических рекомендаций по выбору оптимальных режимных параметров метода и рациональных конструкционных размеров измерительного устройства; следует отметить, что объем экспериментальных исследований в случае использования третьего теоретико-экспериментального подхода удастся значительно сократить по сравнению со случаем применения второго чисто экспериментального подхода, т.к. значительно сокращаются диапазоны изменения параметров проведения экспериментов (их примерные значения уже известны из решения математической задачи оптимизации);

в) на следующем этапе (в зависимости от того, какие результаты были получены на предыдущей экспериментальной стадии работы) можно рекомендовать следующее:

- если результаты измерений, полученные с использованием эталонных материалов, содержат значительные систематические погрешности, то следует разработать методику введения поправок [8] на эти экспериментально выявленные систематические погрешности, а затем включить эту методику в состав программного обеспечения применяемой информационно-измерительной и управляющей системы (ИИУС);

- если результаты экспериментальных измерений ТФС эталонных веществ и материалов свидетельствуют о необходимости внести коррекции в ранее определенные теоретически значения оптимальных режимных параметров метода или конструкционных размеров измерительной ячейки, то надо внести эти изменения в программное обеспечение ИИУС, в составе которой будет применяться разработанный метод и измерительная ячейка.

В процессе выполнения исследований стало понятно, что при выполнении работ по проектированию и разработке новых и/или модернизации имеющихся методов и средств теплофизических измерений можно использовать рекомендации так называемой методологии решения проблем, представляющей собой детализацию известного цикла улучшения качества Деминга [1].

Исторически так сложилось, что одни из первых результатов в области оптимизации методов и средств теплофизических измерений в рамках данного

исследования были получены 1972-95 годы применительно к так называемым методам ламинарного режима [1-3,5,7]. Часть этих результатов были признаны изобретениями.

На втором этапе в 1990-99 годы были получены результаты, посвященные выбору оптимальных условий и параметров функционирования алгоритмов обработки экспериментальных данных.

На очередном этапе в 2000-2017 годах серьезное внимание уделялось выбору оптимальных условий осуществления методов теплофизических измерений как с плоскими, так и с линейными «мгновенными» и импульсными источников теплоты.

***Пример выбора оптимальных условий эксперимента, алгоритма
обработки экспериментальных данных и рационального значения
основного конструкционного размера устройства для измерения ТФС
теплоизоляционных материалов методом плоского «мгновенного»
источника теплоты***

Математическая модель и расчетные соотношения метода измерений
С учетом изложенных в [9-12] допущений и предположений, математическая модель метода плоского «мгновенного» источника теплоты записывается в виде краевой задачи теплопроводности [1-4]:

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} \right] + Q_n \delta(\tau) \delta(x), \quad \tau > 0, \quad -\infty < x < +\infty; \\ T(x, 0) &= T_0 = 0; \\ T(-\infty, \tau) &= T(+\infty, \tau) = T_0 = 0, \end{aligned}$$

где $T(x, \tau)$ – температура в плоскости с координатой x в момент времени τ ; c, ρ, λ – удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность исследуемого вещества; T_0 – начальная температура вещества, принимаемая за начало температурной шкалы данного эксперимента ($\tau_0 = 0$); Q_n [Дж/м²] – количество тепла, выделившееся в единице поверхности плоского нагревателя; $\delta(\tau), \delta(x)$ – символические дельта-функции Дирака [1-4,9-12].

Исходя из приведенной выше математической модели данного метода можно получить решение, которое имеет следующий вид [2,3]

$$T(x, \tau) - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho\sqrt{4\pi a \tau}} \exp\left[-\frac{x^2}{4a\tau}\right]. \quad (1)$$

В [2-4, 10-12] показано, что определение коэффициента температуропроводности a обычно осуществляется с использованием формулы

$$a = \frac{x_0^2}{2\tau_{\max}}, \quad (2)$$

где $\tau_{\max}$ – момент времени, в который достигается максимальное значение температуры $T_{\max}$.

Использование формулы (2) приводит к большим погрешностям, поскольку сложно достаточно точно определить значение момента времени $\tau_{\max}$. Попробуем определить такие моменты времени τ' и τ'' , используя которые (см. рис. 1) можно минимизировать погрешность определения температуропроводности.

Для этого измерим в плоскости с координатой x изменение во времени τ температуры $T(x, \tau) - T_0$ и зарегистрируем эту кривую.

Введем безразмерную переменную $z = \frac{x^2}{4a\tau}$. Тогда решение (1) примет вид

$$T(x, \tau) - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho\sqrt{4\pi a\tau}} \exp\left[-\frac{x^2}{4a\tau}\right] = \frac{Q_n}{c\rho\sqrt{\pi x^2 \frac{4a\tau}{x^2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau}\right) = \frac{Q_n \sqrt{z} \exp(-z)}{c\rho \cdot x \sqrt{\pi}},$$

где $c\rho = \frac{\lambda}{a}$ – объемная теплоемкость исследуемого материала.

Введем переменный параметр

$$\beta = \frac{T(r, \tau) - T_0}{T_{\max} - T_0}, \quad (3)$$

где T_0 – начальная температура исследуемого вещества, условно принимаемая за начало температурной шкалы в каждом эксперименте; $T_{\max}$ – максимальное значение температуры, достигаемое в ходе эксперимента в момент времени $\tau_{\max}$.

Запишем решение (1) для момента времени $\tau' = \tau'(\beta)$:

$$T(x, \tau') - T_0 = \frac{Q_n \sqrt{z(\tau'(\beta))} \exp(-z(\tau'(\beta)))}{c\rho \cdot x \sqrt{\pi}} \quad (1a)$$

Для момента времени $\tau = \tau_{\max}$, когда, согласно [2,3], $z|_{\tau_{\max}} = \frac{1}{2}$, получаем

$$T(x, \tau_{\max}) - T_0 \equiv T_{\max} - T_0 = \frac{Q_n \sqrt{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{1}{2})}{c\rho \cdot x \sqrt{\pi}} = \frac{Q_n}{c\rho \cdot x \sqrt{2\pi e}} \quad (1b)$$

Поделив (1a) на (1b), получаем

$$\beta = \frac{T(x, \tau'(\beta)) - T_0}{T_{\max} - T_0} = z^{\frac{1}{2}} \exp[-z] \sqrt{2e} \quad (4)$$

Преобразовав выражение (4), получаем уравнение

$$\sqrt{z} \cdot \exp(-z) = \frac{\beta}{\sqrt{2e}} \quad (5)$$

Обозначим $z' = z(\tau'(\beta))$ и $z'' = z(\tau''(\beta))$ соответственно больший и меньший корни уравнения (5). После преобразований легко получаем формулы для вычисления искомой температуропроводности a по экспериментально измеренным значениям моментов времени τ' и τ'' :

из $z' = z(\tau'(\beta)) = \frac{x^2}{4a\tau'}$ следует, что

$$a = \frac{x^2}{4z'\tau'} \quad (6)$$

из $z'' = z(\tau''(\beta)) = \frac{x^2}{4a\tau''}$ следует, что

$$a = \frac{x^2}{4z''\tau''}, \quad (6a)$$

где τ' и τ'' - меньший и больший моменты времени, соответствующие большему z' и меньшему z'' корням уравнения (5), при которых достигается заданное значение параметра β , определенное формулой (3).

Для вычисления объемной теплоемкости $c\rho$ на основе зависимости (1a) легко получается формула:

$$c\rho = \frac{Q_n \sqrt{z(\tau'(\beta))} \exp(-z(\tau'(\beta)))}{[T(x, \tau'(\beta)) - T_0] x \sqrt{\pi}}, \quad (7)$$

которая при $z|_{\tau_{\max}} = \frac{1}{2}$, с учетом (1b) принимает вид:

$$c\rho = \frac{Q_n}{[T_{\max} - T_0] x \sqrt{\pi}}, \quad (7a)$$

Вывод соотношений для вычисления погрешностей

По методике, описанной в [1-3,5,6,13-15], легко получить выражение для вычисления погрешностей для случая определения (вычисления) температуропроводности по формулам (6) и (6a).

На основании (6) получено следующее выражение:

$$\delta a = \sqrt{4(\delta x)^2 + (\delta z')^2 + (\delta \tau')^2}, \quad (8)$$

где $\delta a = \frac{\Delta a}{a}$ - среднеквадратическая оценка относительной погрешности измерения температуропроводности, $\delta x = \frac{\Delta x}{x}$ - относительная погрешность определения расстояния x между нагревателем и измерителем температуры, $\delta z' = \frac{\Delta z'}{z'}$ - относительная погрешность определения величины z' ; $\delta \tau' = \frac{\Delta \tau'}{\tau'}$ - относительная погрешность определения момента времени τ' ;

$\Delta a, \Delta x, \Delta z', \Delta \tau'$ – абсолютные погрешности измерения (определения) величин a, x, z', τ' .

Определим составляющую погрешности $\delta z'$

$$\delta z' \approx \frac{dz'}{z'} = \frac{1}{z'} \frac{dz'}{d\beta} d\beta \approx \frac{1}{z'} \frac{dz'}{d\beta} \Delta\beta.$$

Аналогично определим абсолютную погрешность $\Delta\beta$ по методике, изложенной в [1-3,5,6,13-15]. Учитывая, что β рассчитывается по формуле (3), получаем

$$\Delta\beta = \beta \sqrt{\delta^2(T(x, \tau') - T_0) + \delta^2(T_{\max} - T_0)}, \quad (9)$$

$$\delta(T(x, \tau') - T_0) = \frac{\Delta(T(x, \tau') - T_0)}{T(x, \tau') - T_0}, \quad \delta(T_{\max} - T_0) = \frac{\Delta(T_{\max} - T_0)}{T_{\max} - T_0} \quad - \quad \text{относительные}$$

погрешности измерений разностей температур $\delta(T(x, \tau') - T_0)$ и $\delta(T_{\max} - T_0)$.

Предполагая, что $\Delta(T(x, \tau') - T_0) = \Delta(T_{\max} - T_0) = \Delta T$, после преобразования (9) получаем

$$\Delta\beta = \beta \cdot \delta(T_{\max} - T_0) \cdot \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + 1}, \quad (9a)$$

откуда следует

$$\delta z' = \frac{1}{z'(\beta)} \frac{dz'(\beta)}{d\beta} \cdot \beta \cdot \delta T_{\max} \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + 1},$$

где использовано обозначение $\delta T_{\max} \equiv \delta(T_{\max} - T_0)$.

Определим входящую в (8) составляющую $\delta \tau'$. Погрешности определения моментов времени $\tau_{\max}, \tau'$ и τ'' связаны не только непосредственно с измерением времени, т.е. эта составляющая $\delta \tau'$ не представляет собой просто число, а изменяется во времени даже при постоянной абсолютной погрешности ΔT измерения температуры.

Определение моментов времени τ' и τ'' осуществляется через определение температуры, поэтому погрешность определения этих моментов времени можно выразить через погрешность определения температуры. Учитывая, что

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} \approx \frac{\Delta T}{\Delta \tau}, \quad \text{получаем } \Delta \tau' \approx \frac{\Delta T}{\left(\frac{\partial T(x, \tau(\beta))}{\partial \tau} \right) \Big|_{\tau=\tau'}}, \quad (10)$$

Из формулы (10) следует, что абсолютная погрешность $\Delta \tau'$ определения момента времени τ' , зависит от абсолютной погрешности ΔT измерения температуры $T(x, \tau'(\beta))$ и от производной $\left(\frac{\partial T(x, \tau(\beta))}{\partial \tau} \right)$ в момент времени τ' . При этом значения производной $\left(\frac{\partial T(x, \tau(\beta))}{\partial \tau} \right)$ и погрешности $\Delta \tau'(\beta)$ зависят от

выбора конкретного значения безразмерного параметра $\beta = \frac{T(x, \tau') - T_0}{T_{\max} - T_0}$, представляющего собой отношение разностей температур $(T(x, \tau') - T_0)$ и $(T_{\max} - T_0)$. Если предположить, что абсолютные погрешности измерения температур $\Delta(T_{\max} - T_0) = \Delta(T(x, \tau') - T_0) = \Delta T = \text{const}$ остаются постоянными, то с учетом (10) получим соотношения:

$$\frac{\Delta \tau'}{\tau'} = \delta \tau' = \frac{\Delta T}{\tau' \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right) \Big|_{\tau'}} = \frac{(T_{\max} - T_0) \cdot \delta T_{\max}}{\tau' \left(\frac{\partial T(x, \delta(\beta))}{\partial \tau} \right) \Big|_{\tau=\tau'}}, \quad (10b)$$

где принято во внимание, что $\Delta T = (T_{\max} - T_0) \cdot \delta T_{\max}$.

Значения производных $\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau}$ для моментов времени τ' и τ'' :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial [T(x, \tau') - T_0]}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau'} &= \frac{Q_n}{c \rho x \tau' \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{x^2}{4a\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau}\right) \left(\frac{x^2}{4a\tau} - \frac{1}{2}\right) = \frac{Q_n \sqrt{z'} \exp(-z') \left(z' - \frac{1}{2}\right)}{c \rho x \tau' \sqrt{\pi}}, \\ \left. \frac{\partial [T(x, \tau'') - T_0]}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau''} &= \frac{Q_n \sqrt{z''} \exp(-z'') \left(z'' - \frac{1}{2}\right)}{c \rho x \tau'' \sqrt{\pi}}, \end{aligned}$$

а для момента времени $\tau_{\max}$, когда $z|_{\tau_{\max}} = \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau_{\max}} &= 0, \\ T_{\max} - T_0 &= \frac{Q_n}{c \rho \cdot x \sqrt{2\pi e}}. \end{aligned} \quad (1b)$$

С учетом (1b) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{T_{\max} - T_0}{\left. \frac{\partial [T(x, \tau') - T_0]}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau'}} &= \frac{\tau' \sqrt{\pi}}{\sqrt{2\pi e} \sqrt{z'} \exp(-z') \left(z' - \frac{1}{2}\right)} = \frac{\tau'}{\sqrt{2e} \sqrt{z'(\beta)} \exp(-z'(\beta)) \left(z'(\beta) - \frac{1}{2}\right)}, \\ \delta \tau' = \frac{\Delta \tau'}{\tau'} &= \frac{(T_{\max} - T_0) \delta T_{\max}}{\tau' \left. \frac{\partial [T(x, \tau') - T_0]}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau'}} = \frac{\delta T_{\max}}{\sqrt{2e} \sqrt{z'(\beta)} \exp(-z'(\beta)) \left(z'(\beta) - \frac{1}{2}\right)}. \end{aligned}$$

В итоге получаем следующую формулу:

$$(\delta a)' = \sqrt{4(\delta x)^2 + \left[\frac{\delta T_{\max}}{\sqrt{2e} \sqrt{z'(\beta)} \exp(-z'(\beta)) \left(z'(\beta) - \frac{1}{2}\right)} \right]^2 + \left[\frac{1}{z'(\beta)} \frac{dz'(\beta)}{d\beta} \beta \right]^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{\beta^2}\right) (\delta T_{\max})^2}$$

По аналогии с изложенным выше, на основе формулы (7) была получена

зависимость для вычисления среднеквадратической оценки относительной погрешности измерения объемной теплоемкости

$$(\delta c_p)' = \sqrt{(\delta Q_n)^2 + (\delta x)^2 + (\delta [T(x, \tau') - T_0])^2 + \left(\frac{1}{2z'(\beta)} \frac{dz'}{d\beta} \beta\right)^2 + \left(\frac{dz'}{d\beta} \beta\right)^2}.$$

Принимая во внимание, что на основании (9а) $\delta\beta = \frac{\Delta\beta}{\beta} = \delta T_{\max} \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + 1}$, а

$\delta [T(x, \tau') - T_0] = \frac{\delta T_{\max}}{\beta}$, получаем, что

$$(\delta c_p)' = \sqrt{(\delta Q_n)^2 + (\delta x)^2 + (\delta T_{\max})^2 \cdot \left[\frac{1}{\beta^2} + (1 + \beta^2) \cdot \left(\frac{dz'}{d\beta} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{4(z')^2} + 1 \right) \right]}, \quad (11)$$

где δQ_n - относительная погрешность измерения количества теплоты Q_n , которое мгновенно выделяется в единице площади плоского нагревателя; $\delta T_{\max}$ - относительная погрешность измерения разности температур ($T_{\max} - T_0$); δx - относительная погрешность измерения расстояния x между плоским нагревателем и измерителем температуры.

Оценка погрешностей измерений, выбор оптимальных режимных параметров метода и рационального конструкционного размера измерительного устройства

По полученным формулам были рассчитаны среднеквадратичные погрешности для различных значений β, Q_n, x и выбраны оптимальные параметры, обеспечивающие наименьшую погрешность. При выполнении расчетов были использованы следующие значения: $a = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $c_p = 1625000 \text{ Дж}/(\text{м}^3\text{К})$, $Q_n = 55000 \text{ Дж}/\text{м}^2$, $\Delta Q_n = 550 \text{ Дж}/\text{м}^2$, $x = 2...8 \text{ мм}$, $\Delta x = 0,1 \text{ мм}$, $\Delta T_{\max} = 0,01^\circ \text{С}$.

Из выполненных расчетов следует, что оптимальные значения β (для измерения коэффициента температуропроводности a) находятся в диапазоне 0,3 – 0,6. После проведения расчетов при изменении β с шагом 0,001 было определено минимальное значение погрешности в соответствующее ему значение β , равные [6]:

$$\delta\alpha' = 5,08\% \text{ при } \beta = 0,498 \approx 0,5.$$

В процессе выполнения данного исследования стало очевидно, что наряду с выбором оптимального значения параметра $\beta = \beta_{opt} \approx 0,5$, следует определить величину расстояния x , при котором погрешность измерения температуропроводности будет минимальной. В рамках второй части данного исследования были рассчитаны значения погрешностей измерения

коэффициентов температуропроводности при значениях расстояния x из диапазона $2 \text{ мм} < x < 8 \text{ мм}$.

В результате выполненных расчетов были построены линии равных уровней относительных погрешностей измерения температуропроводности a и объемной теплоемкости c_p в плоскости с координатами β и x , представленные на рисунке 1.

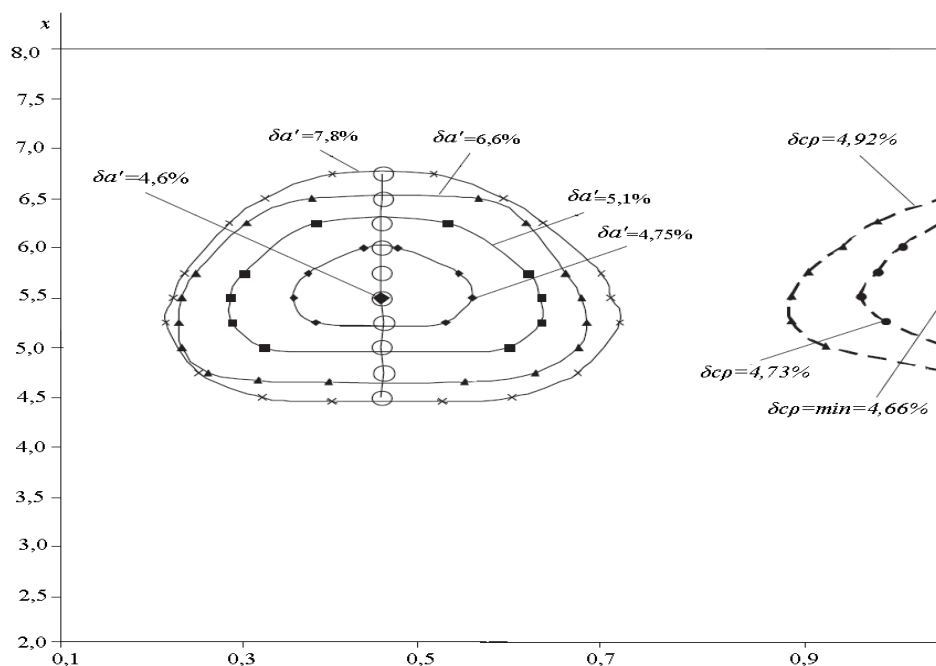


Рис. 1. Линии равных уровней среднеквадратичных оценок относительных погрешностей измерения температуропроводности a и объемной теплоемкости c_p (при использовании метода плоского «мгновенного» источника тепла)

Из материалов, изложенных выше, следует, что минимальное значение среднеквадратических оценок относительных погрешностей δa измерения температуропроводности достигается при $\beta = 0,498 \approx 0,5$, $x = 5,5 \text{ мм}$, причем, приемлемые значения погрешностей имеют место при $0,35 < \beta < 0,65$ и $5 \text{ мм} < x < 6,5 \text{ мм}$.

Для минимизации среднеквадратических $\delta(c_p)$ погрешностей измерения объемной теплоемкости c_p ее нужно измерять [11] в тот момент времени (рис. 4), когда температура достигает максимума, т.е. при $\beta = 1$. Тогда при $Q_n = 55000 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, $x = 5,5 \text{ мм}$ и $\Delta x = 0,1 \text{ мм}$, $\Delta T_{\text{max}} = 0,01 \text{ К}$, $\Delta Q_n = 550 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, получаем $\delta(c_p)_{\text{min}} = 4,66\%$ при $\beta = 1$ и $x_{\text{onm}} = 5,5 \text{ мм}$.

Разработка методики введения поправок на систематические погрешности измерения теплопроводности теплоизоляционных материалов

На основе сформулированных в [8] рекомендаций по разработке методики введения поправок на систематические погрешности измерения

теплофизических свойств веществ, полученные результаты экспериментальных измерений теплопроводности λ образцов (изготовленных из полиметалкрилата (органического стекла) и из плит полистирольных вспененных экструзионных типа «Европлэкс») были обработаны и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные данные для определения параметров линейной зависимости $\lambda_{исп} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \lambda_{изм}$, применяемой для введения поправок на систематические погрешности измерений теплопроводности.

Плиты полистирольные вспененные экструзионные «Европлэкс»			Полиметилметакрилат (органическое стекло)		
Измеренные значения $\lambda_{изм}$, Вт/(м·град)	Среднее значение $\bar{\lambda}$, Вт/(м·град)	Точное значение λ_T , Вт/(м·град)	Измеренные значения $\lambda_{изм}$, Вт/(м·град)	Среднее значение $\bar{\lambda}$, Вт/(м·град)	Точное значение λ_T , Вт/(м·град)
0,02928	0,02726	0,0298	0,195	0,1932	0,196
0,02675			0,188		
0,02730			0,197		
0,02787			0,200		
0,02633			0,190		
0,02607			0,189		

Содержащиеся в Таблице 1 средние значения теплопроводности $\bar{\lambda}$ и точные (табличные) значения λ_T теплопроводности для материала плит полистирольных вспененных экструзионных

$$\bar{\lambda} = 0,02726 \text{ Вт/(м·град)}, \quad \lambda_T = 0,0298 \text{ Вт/(м·град)}$$

и для полиметилметакрилата

$$\bar{\lambda} = 0,1932 \text{ Вт/(м·град)}, \quad \lambda_T = 0,196 \text{ Вт/(м·град)},$$

были использованы для определения параметров α_0 и α_1 линейной зависимости

$$\lambda_{исп} = \alpha_0 + \alpha_1 \lambda_{изм}, \quad (12)$$

являющейся основой разработанной методики введения поправок в результаты измерений. Здесь использованы обозначения: $\lambda_{изм}$ – измеренное (полученное в процессе эксперимента) значение теплопроводности; $\lambda_{исп}$ – исправленное значение теплопроводности (после введения поправки на систематическую погрешность измерения).

На основе имеющихся в Таблице 1 экспериментальных данных была составлена система уравнений для вычисления значений параметров α_0 , α_1 зависимости (12), а именно:

$$\begin{cases} \alpha_0 + 0,02726 \cdot \alpha_1 = 0,0298 \end{cases} \quad (12a)$$

$$\begin{cases} \alpha_0 + 0,1932 \cdot \alpha_1 = 0,196 \end{cases} \quad (12b)$$

После вычитания уравнения (12a) из (12b), получаем:

$$\begin{aligned}(0,1932-0,02726) \alpha_1 &= 0,196-0,0298, \\ 0,16594 \cdot \alpha_1 &= 0,1662, \\ \alpha_1 &= 1,0015668\end{aligned}$$

Подставив полученное значение α_1 в (12a), получаем

$$\alpha_0 = 0,0298 - 0,02726 \cdot 1,0015668 = 0,0298 - 0,027327 = 0,0024973.$$

Таким образом, искомая зависимость для введения поправок в результаты измерения теплопроводности принимает вид

$$\lambda_{исп} = 0,0024973 + 1,0015668 \cdot \lambda_{изм}.$$

Последнее соотношение было включено в состав программного обеспечения ИИУС и использовано при введении поправок в результаты измерения теплопроводности.

Результаты исследования были выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57716X0214)".

Список литература:

1. Пономарев, С.В. Применение математических основ метрологии при оптимизации режимных параметров методов и основных конструкционных размеров устройств для измерения теплофизических свойств веществ: монография / С.В. Пономарев, А.Г. Дивин, Д.А. Любимова; под науч. ред. С.В. Пономарева. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 160 с. (10 п.л.) ISBN 978-5-8265-1492-4
2. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: монография; под ред. С.В. Пономарева / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.
3. Пономарев, С.В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений: Монография. В 2 кн. / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. Тамбов: Изд-во Тамб.гос.техн.ун-та, 2006. Кн.1.– 204 с.
4. Пономарев, С.В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений: Монография. В 2 кн. / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. Тамбов: Изд-во Тамб.гос.техн.ун-та, 2006. Кн.2.– 216 с.
5. Пономарев, С.В. Методы и устройства для измерения эффективных теплофизических характеристик потоков технологических жидкостей / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1997. – 248 с.
6. Гуров, А.В. Выбор оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом плоского мгновенного источника тепла / А.В. Гуров,

Г.А. Соседов, С.В. Пономарев // Измерительная техника. – 2012. – № 10. – С. 47–49.

7. Ponomarev, S.V. Measurements of Thermophysical Properties by Laminar Flow Methods/ S.V. Ponomarev, S.V. Mishchenko, T.F. Irvine. - New-York: Begell House Inc., 2001. – 278 p.

8. Пономарев, С.В. Рекомендации по разработке методики введения поправок на систематические погрешности измерения теплофизических свойств веществ / С.В. Пономарев, А.Г. Дивин, П.В. Балабанов, А.В. Гуров, Д.А. Дивина, А.Е. Постникова // Метрология. – 2013. - № 10. – С. 38-47. (0,523 п.л.)

9. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1973. – 832 с.

10. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Куренин, Г.С. Петров; Под ред. Е.С. Платунова - Л.: Машиностроение, 1986.- 256 с.

11. Шашков, А.Г. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г.Шашков и др. Под ред. А.В. Лыкова. - М.: Энергия, 1973.- 336 с.

12. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения: Учеб. пособие : Под ред. Е.С. Платунова / Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 738 с.

13. Мищенко, С.В. История метрологии, стандартизации, сертификации и управления качеством/ С.В. Мищенко, С.В. Пономарев, Е.С. Пономарева, Р.Н. Евлахин, Г.В. Мозгова // Учебное пособие / Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. - 112 с.

14. Пономарев С.В., Балабанов П.В., Трофимов А.В. Оценка погрешностей измерения теплофизических свойств твердых материалов // Измерительная техника. 2004. №1. - С.44-47.

15. Пономарев, С.В. О выборе оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом линейного «мгновенного» источника тепла / С.В. Пономарев, И.Н. Исаева, С.Н. Мочалин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Том 76, №5. – С. 32-36.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ
ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ, ВИБРОУСКОРЕНИЙ И СИЛ**

д.т.н. Лепешкин А.Р.

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения
им. П.И. Баранова”

111116, г. Москва, Авиамоторная, д. 2

lepeshkin.ar@gmail.com

**NEW METHODS OF RESEARCH OF TEMPERATURE
CONDUCTIVITY
METALLIC MATERIALS IN THE FIELD OF ACTION OF
CENTRIFUGAL ACCELERATIONS, VIBROUSCORES AND FORCES**

grand ph.d. Lepeshkin A.R.

Federal State Unitary Enterprise "Central Institute of Aviation
Motors them P.I. Baranova"

111116, Moscow, 2, Aviamotornaya str.

В данной работе разработаны новые методы исследований температуропроводности металлических материалов (на основе анализа времени передачи тепла по теплопроводникам) в поле действия центробежных ускорений на разгонном стенде, виброускорений на вибростенде и растягивающих сил на разработанной специальной установке. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность теплопроводников увеличивается при увеличении частоты вращения или виброускорений по сравнению со статическим состоянием. Указанные физические эффекты роста температуропроводности значительно связаны с увеличением электронной проводимости (скорости дрейфа электронов).

Ключевые слова: температуропроводность, тепловое состояние, теплопроводность, температура, центробежное ускорение.

Here are developed the new methods for the metallic materials thermal diffusivity studing (based on the analysis of heat transfer time by heat conductors) in the field of centrifugal accelerations in a booster stand, vibration acceleration on a shake table and tensile forces on a specially designed unit. From the analysis of the experimental studies results follows, that the thermal diffusivity of heat conductors increases with rotational speed increasing or vibroacceleration in comparison with the

static state. These physical effects of thermal diffusivity growth are significantly associated with an increase in electron conductivity (electron drift velocity).

Keywords: thermal diffusivity, thermal state, thermal conductivity, temperature, centrifugal acceleration.

1. Введение

Для определения теплового состояния различных деталей двигателей и машин требуется знание теплофизических свойств материалов, в частности, температуропроводности и теплопроводности. Исследование температуропроводности металлических материалов в поле действия ускорений и сил является новой проблемой и ее решение имеет важное значение для авиакосмической техники [1, 2].

Тепловые расчёты ГТД и их элементов выполняются по классическим моделям и во многих случаях плохо согласуются с экспериментом. При оценке температурного состояния деталей ротора турбины используются коэффициенты теплопроводности, которые были получены в стационарных условиях земного тяготения ($g=1$) на ненагруженных образцах. В реальных условиях рабочие лопатки и диски турбин нагружены растягивающими центробежными силами ($\sigma_p \approx 250 \dots 500$ МПа) и работают при ускорениях $a = 40000 \dots 200000$ м/с² ($4000 \dots 20000$ g) и изменение температуропроводности материала в этих условиях можно ожидать существенным. Вероятно, неучет этого обстоятельства приводит к дополнительному различию температурных полей лопаток турбин прогнозируемых расчетом и наблюдаемых в эксперименте.

Влияние сжимающих сил на теплопроводность антимонида галлия и стали марки ЭК164-ИД ранее исследовалось сотрудниками института физики Даг. НЦ РАН. На этих соединениях при повышении давления до 250...350 МПа теплопроводность повышалась на 15...20% для антимонида галлия [3] и на 7 % для стали ЭК164-ИД. Исследования влияния растягивающих сил на теплопроводность металлов ранее не проводились.

В [4-6] приводятся сведения по электронному явлению в металлах, которое опытным путем установили русские ученые-физики Л.И. Мандельштам и Н.Д. Папалекси в 1913 г. В их опыте при вращении катушки на концах провода возникала разность потенциалов, и, подключенный к концам провода телефон издавал звук. Этот опыт в 1916 г. был усовершенствован американским ученым Р.Ч. Толменом. Катушка в его опыте приводилась в быстрое вращение и затем резко тормозилась. При этом с помощью баллистического гальванометра регистрировался импульс тока, связанный с инерционным движением свободных электронов (имеющих массу) в тонком медном проводе на катушке. В данных опытах также подтверждается, что ускорения оказывают влияние на электронные явления в металлах, в частности, при торможении. Однако из

указанных опытов не было сделано выводов и предположений о возможности появления электронного явления на других режимах вращения и его влиянии на тепловые процессы в коротких проводниках и во вращающихся деталях. В [7] приводятся результаты исследований влияния ускорений на появление разности потенциалов на участках проволоки (из-за инерционного движения электронов) при ее скоростном волочении.

2. Анализ и результаты исследований

Данная работа посвящена актуальной проблеме по разработке методики исследований температуропроводности металлических материалов в разных направлениях в поле действия центробежных ускорений и сил. Ранее проводились исследования влияния центробежных ускорений на температуропроводность материалов в радиальном направлении [1].

В данной работе проведены экспериментальные исследования температуропроводности в поле действия центробежных ускорений и растягивающих сил при испытаниях на разгонном стенде (рис. 1, рис. 2) с использованием разработанного метода исследований.



Рис. 1. Разгонный стенд с диском, установленным в вакуумной камере

Данный метод исследований предусматривал закрепление на полотно модельного диска трех теплоизолированных проводников из хромелевого провода длиной 55 мм с диаметром 0,5 мм с электронагревателем длиной 10 мм (рис. 2).

Электронагреватель размещался в месте соединения теплопроводников. Теплоизолированный объект закреплялся на полотно диска фольгой, привариваемой точечной сваркой. Первый и третий теплопроводники были размещены в радиальном направлении, а другой вместе с нагревателем располагался в окружном направлении. Внутри вакуумной камеры стенда устанавливался модельный диск со жгутом проводов (рис. 1).

Испытания проводились в данной испытательной камере на разгонном стенде, оснащённом автоматической системой управления частотой вращения электропривода. Контроль за температурным состоянием радиального и окружного теплопроводников, размещённых на вращающемся диске с нагревателем, производился компьютерной системой.

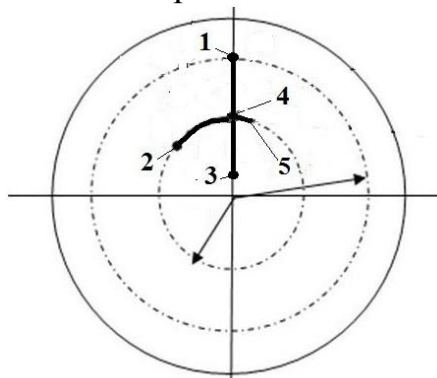


Рис. 2. Схема установки теплопроводников и электронагревателя на диске:
1, 2, 3 – термопары на концах теплопроводников, 4 – термопара в месте соединения теплопроводников перед электронагревателем, 5 – участок расположения электронагревателя

Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник Б5-47. Провода питания нагревателя и термопары от теплопроводников присоединялись к ртутному токосъёмнику. После вакуумирования камеры без включения привода подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение 300...360 с работы нагревателя. Затем камера развакуумировалась и объект с диском остывали до исходного состояния. После охлаждения камера вновь вакуумировалась ($p = 0.03$ атм) включался электропривод. Диск раскручивался до 2500 об/мин, после чего включался нагреватель и осуществлялась запись показаний контрольных термопар в течение 300...360 с. Затем камера развакуумировалась и объект с диском остывали до исходного состояния. После охлаждения камера вновь вакуумировалась ($p = 0.03$ атм), включался электропривод. Далее диск раскручивался до 5000 об/мин и 10000 об/мин. Во всех экспериментах на разных частотах вращения проводился контроль температур поверхности диска. Результаты данного контроля показали, что изменения температуры поверхности на разных радиусах через 1 мин после набора оборотов диска без включения нагревателя не превышали 0.05°C .

Получены экспериментальные данные о кинетике нестационарного нагрева: кривые изменения температур на концах трех теплопроводников как для базового эксперимента без вращения, так и при вращении на частотах 2500, 5000 и 10000 об/мин. Максимальная средняя скорость нагрева теплопроводников в базовом эксперименте (без вращения) составила

$\nu_0 = 0.033$ °C/с и время передачи тепла по теплопроводникам составляло 60 сек. По результатам исследований получены относительные изменения времени передачи тепла по теплопроводникам в зависимости от частоты вращения (рис. 3). При этом время прихода тепла теплового потока от нагревателя к концу каждого теплопроводника (повышение его температуры на 0.5 °C) изменялось в несколько раз.

Из анализа относительного времени передачи тепла (рис. 3) можно определить, что температуропроводность в радиальном направлении (кривая 1, рис. 3) для теплопроводника 1 (рис. 1) возрастает не менее, чем в 3.0 и 4.3 раза соответственно на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин.

Причем, в радиальном направлении от центра температуропроводность возрастает в 2 раза больше, чем в окружном (кривая 2, рис. 3). Температуропроводность в радиальном направлении (теплопроводник 3, рис. 2) в сторону центра диска понижается в 1,5 раза на частоте вращения 2500 об/мин.

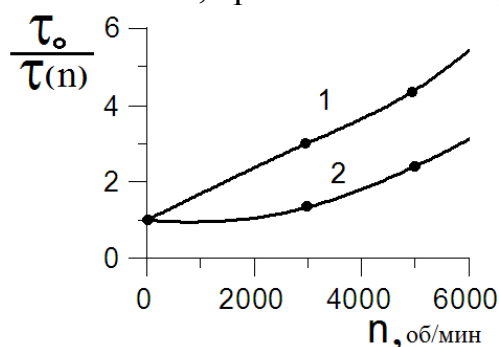


Рис. 3. Кривые относительного времени передачи тепла по теплопроводникам: 1, 2 – теплопроводники 1, 2 (рис. 2), τ_0 – время передачи тепла по теплопроводникам в эксперименте без вращения, $\tau(n)$ – время передачи тепла по теплопроводникам в экспериментах в зависимости от частоты вращения

Необходимо учитывать, что в металлах наиболее эффективным является перенос тепла электронным механизмом. Указанный рост температуропроводности связан с увеличением скорости дрейфа электронов в металле при воздействии центробежных ускорений с учетом положений закона Видемана-Франца. При повышении средней скорости перемещения электронов, которая получила название дрейфовой скорости [4] в ускоренном движении свободных электронов и их более упорядоченного движения под воздействием центробежных сил инерции, они переносят эффективно порции тепла в радиальном и окружном (под воздействием сил Кориолиса) направлениях. В радиальном направлении (в сторону центра диска) температуропроводность понижается, т.к. оно противоположно движению электронов. Кроме того, под воздействием сил инерции и сил растяжения происходит упорядочивание фононов, что приводит к меньшему количеству столкновений электронов с фононами.

Разработана гипотеза спирально-вихревого движения свободных электронов (по аналогии с гидродинамикой, рис. 4,а) под действием инерционных сил (центробежных ускорений) и сил Кориолиса, которая позволяет объяснить повышение температуропроводности металлов не только в радиальном, но и в окружном направлении. При этом в радиальном направлении действуют радиальные центробежные силы инерции, которые больше сил Кориолиса, действующих в окружном направлении. Примеры спиральных течений можно наблюдать в гидродинамике (при спирально-вихревом течении воды вблизи вращающегося диска на рис. 4,а) и в других физических процессах (рис. 4).

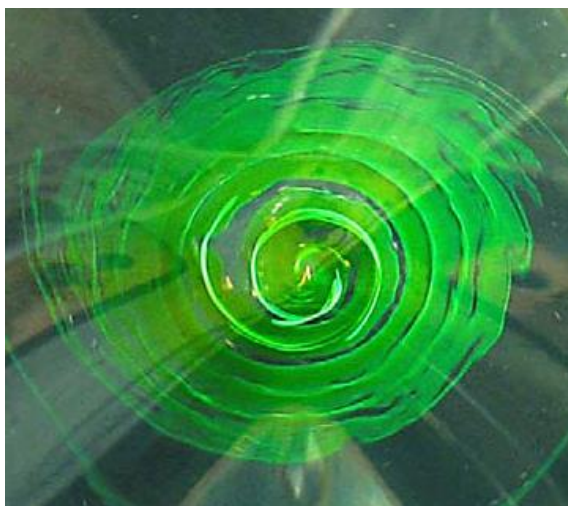
Указанный процесс температуропроводности описывается не только механикой, но и квантовой механикой.

Изменение состояния электрона массой m_0 в неподвижном или движущемся проводнике без ускорения описывается уравнением Шредингера [8, 9]

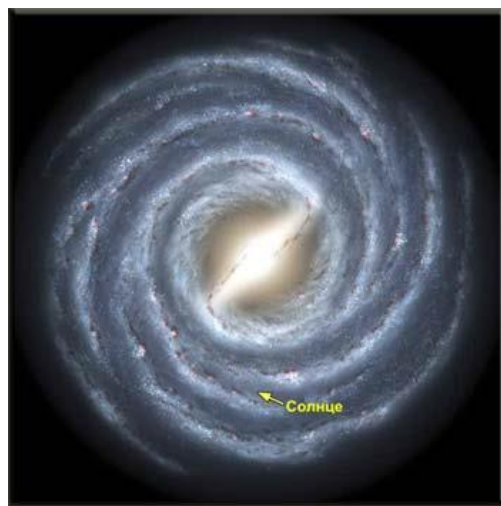
$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0} \Delta - U \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} \quad (1)$$

где U - потенциальная энергия кристаллической решетки.

В уравнении (1) не учитывается влияние воздействия поля центробежных сил инерции.



а)



б)

Рис. 4. Спиральные процессы в гидродинамике (а) и астрофизике (б)

В данной работе получено модифицированное уравнение Шредингера-Лепешкина, которое описывает состояние электрона с массой m_0 и зарядом e в теплопроводнике с учетом воздействия поля центробежных сил инерции (центробежных ускорений), и представлено ниже

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0} \Delta - U(r, \tau) + m_0 \omega r \sqrt{4(v_o^2 + v_r^2) - 4r\omega v_r + r^2 \omega^2} + eE(r, \tau)r \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} \quad (2)$$

где ω - угловая частота вращения теплопроводника, r - текущий радиус (вектор), на котором находится электрон, τ - время, v_r - составляющая скорости электрона, обусловленная действием радиальной центробежной силы инерции, v_o - составляющая скорости электрона, обусловленная действием окружной силы Кориолиса, E - напряженность электрического поля от группы электронов, перемещающихся от воздействия центробежных сил инерции.

В данной работе впервые проведены электронно-инерционные опыты с использованием медного проводника в виде плоской спирали (спирального проводника), установленного на устройстве вращения, в поле радиальных и окружных центробежных ускорений при разгоне и торможении. Спиральный проводник является моделью металлического диска, в котором при его вращении возникает спирально-вихревое движение свободных электронов. В процессе эксперимента спиральный проводник приводился во вращение и затем тормозился. Электрический сигнал (при движении электронов) от вращающегося спирального проводника был зарегистрирован на чувствительном анализаторе спектра МИС-200. В начале резкого вращения под воздействием сил инерции (центробежных ускорений) свободные электроны начинают перемещаться и при этом отстают от остова кристаллической решетки, что дает отрицательный импульс электрического сигнала, который составил 250 мкВ и далее при резком торможении электроны начинают также перемещаться, но при этом они опережают по инерции остов кристаллической решетки, что дает положительный импульс (другой полярности) примерно такой же величины. Данные проведенных экспериментов дополнительно подтверждают, что свободные электроны перемещаются во вращающемся спиральном проводнике под воздействием центробежных ускорений.

Разработана также методика исследований и специальное устройство осевого нагружения с теплоизолирующими захватами для нагружения теплопроводника с нагревателем, позволяющие оценить влияние растягивающих сил (имитирующих центробежные силы) на температуропроводность различных сплавов (рис. 5). Причем размеры теплопроводника и нагревателя были такие же, как и в эксперименте на разгонном стенде.

По результатам исследований на указанном устройстве на рис. 6 представлены кривые изменения температуры t_2 при различных растягивающих напряжениях σ : 1 - 0 МПа, 2 - 10 МПа, 3 - 20 МПа, 4 - 30 МПа, 5 - 40 МПа, 6 - температура нагревателя t_n . Анализ полученных результатов показывает, что температуропроводность теплопроводника (образца из никелевого сплава – тонкого хромелевого провода) при создании в нем растягивающих

напряжений, соответствующих эксплуатационным, изменяется до 5-10% (рис. 6). Время прихода теплового потока от нагревателя к концу теплопроводника при разных величинах растягивающих напряжений остается неизменным.



Рис. 5. Устройство для нагружения теплопроводника растягивающей нагрузкой

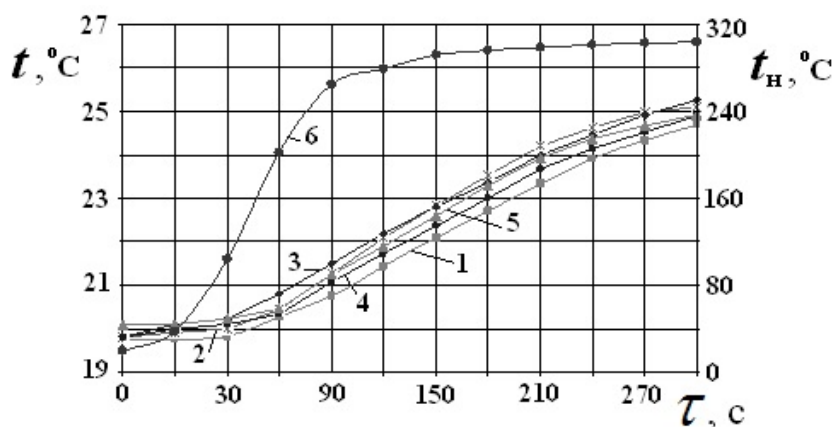


Рис. 6. Кривые изменения температурного состояния теплопроводника при осевом нагружении

В данной работе также предложена методика исследования температуропроводности материалов в поле действия виброускорений. Разработано устройство (рис. 7) для определения указанной характеристики на вибростенде.

Методика исследований предусматривала закрепление на конце балки теплопроводника (рис. 7) из тонкого хромелевого провода и небольшого электронагревателя, состоящего из нескольких витков провода.



Рис. 7. Устройство для исследования температуропроводности материалов в поле действия виброускорений

На концах теплопроводника и перед электронагревателем приваривались термопары 1 и 2 (рис. 8) с помощью которых измерялись температуры: T_1 – температура на конце теплопроводника 3, T_2 – температура в начале теплопроводника 3 (перед нагревателем 4). Теплопроводник 3 и электронагреватель 4 были теплоизолированы от балки 5, установленной на вибростенде. В соответствии с разработанной методикой исследования проводились на вибростенде, оснащенном автоматической системой управления и поддержания заданной амплитуды и частоты колебаний. Контроль за температурным состоянием теплопроводника, размещенного на балке (рис. 7) с электронагревателем, производился компьютерной системой, оснащенной крейтом и измерительными платами. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания. Перед проведением испытаний подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение работы нагревателя.

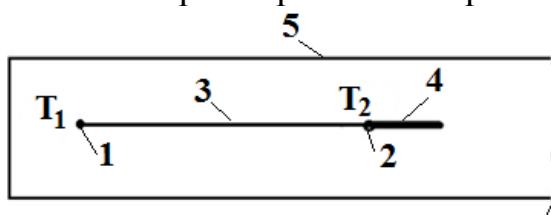


Рис. 8. Расположение теплопроводника на конце балки

Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводника (из никелевого сплава) в поле действия виброускорений при разных амплитудах (размахах) колебаний на частоте 120 Гц. После обработки данных экспериментальных исследований получена кривая времени передачи тепла τ (рис. 9) от начала хромелевого теплопроводника к его концу при разных размахах колебаний $2A$: 0, 3.5 и 7 мм.

Из анализа результатов экспериментальных исследований и скоростей нагрева следует, что температуропроводность хромелевого теплопроводника при виброускорении 120 g возрастает на 50 % по сравнению со статическим состоянием. Из анализа данных рис. 8 также следует, что время передачи тепла по хромелевому теплопроводнику сокращается в 1.5 раза при 120 g по сравнению со статическим состоянием. Получено также, что при виброускорении 600 g температуропроводность теплопроводника возрастает в 2 раза. Таким образом, указанный рост температуропроводности связан с увеличением электронной проводимости в металле (увеличением скорости дрейфа свободных электронов [10, 11]) при воздействии виброускорений.

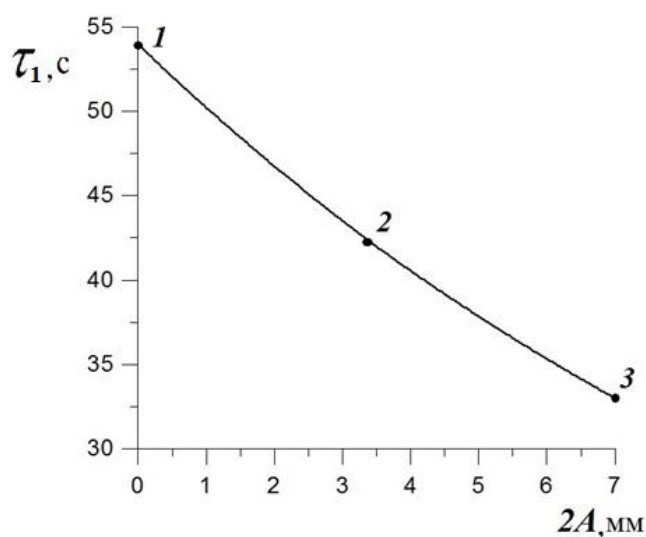


Рис. 9. Кривая времени передачи тепла по теплопроводнику из никелевого сплава в зависимости от размаха колебаний $2a$ при воздействии виброускорений:

1 – статическое состояние; 2 – размах колебаний $2A=3.5$ мм ($f = 120$ Гц), 60 g;
3 – размах колебаний $2A=7.0$ мм ($f = 120$ Гц), 120 g

В данной работе впервые также проведены электронно-инерционные опыты с использованием специального камертона, ножки которого ударно возбуждались, и современной чувствительной аппаратуры. Следует отметить, что ножки камертона по своим размерам и геометрии идентичны балке, на которой был наклеен теплопроводник. В концевой части на одной из ножек размещался изолированный медный проводник длиной 55 м и диаметром 0.5 мм в продольном (поступательном) направлении. Соединительные провода от данного проводника были подключены к анализатору сигналов и спектра МІС-200. Перед началом опытов на анализаторе зарегистрирован уровень шума, не превышающий $\pm 10 \cdot 10^{-6}$ В. После удара по одной из ножек камертона он возбуждался на частоте 120 Гц. При этом воздействие виброускорений приводило к появлению электрического сигнала переменного тока в медном проводнике с учетом электронно-инерционного эффекта. Максимальная величина виброускорений составила 120 g. Данный электрический сигнал и его спектр частот были зарегистрированы и записаны в анализаторе спектра. На

рис. 9 представлен зарегистрированный электрический сигнал, который имеет максимальную амплитуду в импульсе $450 \cdot 10^{-6}$ В и спектр данного сигнала.

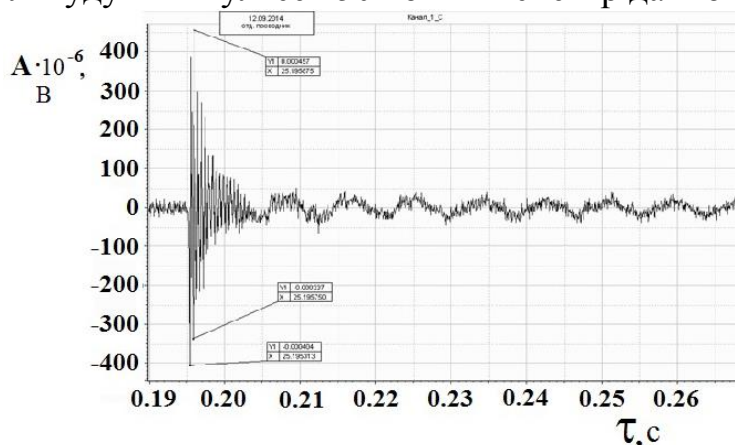


Рис. 10. Электрический сигнал в проводнике при ударном возбуждении камертона

Возникновение электрического сигнала (рис. 10) в проводнике дополнительно подтверждает, что виброускорения влияют на перемещение свободных электронов в металлах и в результате скорость их дрейфа возрастает.

В дополнительных электронно-инерционных опытах также использовался специальный камертон, ножки которого ударно возбуждались. В концевой части на одной из ножек размещались два изолированных хромелевых проводника (из никелевого сплава). Первый изолированный проводник Z расположен в поступательном продольном направлении Z. Второй проводник X расположен в направлении X, перпендикулярном к поверхности ножки камертона. Соединительные провода от указанных двух проводников были подключены к многоканальному анализатору сигналов и спектра МІС-200. После удара по одной из ножек камертона он возбуждался на частоте 120 Гц. При этом воздействие виброускорений приводило к появлению электрических (электронно-инерционных) сигналов переменного тока с частотой камертона в хромелевых проводниках. Максимальная величина виброускорений составила 120 g. Измеренные максимальные амплитуды электрических сигналов составили: в первом проводнике Z – 300 мкВ, во втором X – 50 мкВ. Анализ результатов показал, что в поступательном продольном направлении Z (ось ножки камертона) амплитуда электрического сигнала является максимальной по сравнению с сигналами в направлении X, поэтому расположение теплопроводника на рис. 8 в продольном направлении было выбрано правильно. При возбуждении камертона в проводниках возникает поступательно-вихревое движение свободных электронов. Преимущественное их движение происходит в продольно-поступательном направлении Z под воздействием периодической инерционной силы, которая является аналогом радиальной инерционной силы во вращающихся проводниках. В этом случае необходимо также отметить, что

конец ножки камертона описывает дугу окружности при колебаниях по аналогии с вращением.

3. Заключение

Разработаны новые устройства и методы исследований температуропроводности металлических материалов (на основе анализа времени передачи тепла по теплопроводникам) в поле действия центробежных ускорений на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры, виброускорений на вибростенде и растягивающих сил на разработанной специальной установке осевого нагружения с теплоизолирующими захватами для нагружения теплопроводника.

Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводников в поле действия центробежных ускорений и сил. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность и время передачи тепла по теплопроводникам на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин возрастает в 3 и 4,3 раза соответственно по сравнению со стационарным состоянием без вращения. Причем, в радиальном направлении температуропроводность возрастает в 2 раза больше, чем в окружном.

В исследуемом явлении температуропроводности присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. На основе полученных экспериментальных данных о влиянии растяжения вторая малая составляющая составляет 5-10%.

Таким образом, указанный рост температуропроводности существенно связан с увеличением электронной проводимости (скорости дрейфа электронов) в металле при воздействии центробежных ускорений или виброускорений.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для оценки теплового состояния роторных деталей (дисков, лопаток, покрытий и др.), работающих в поле центробежных ускорений и сил и виброускорений в авиадвигателестроении, энергетике и других отраслях машиностроения.

Список литературы:

1. Лепешкин А.Р. Методика исследования теплофизических свойств материалов в поле действия центробежных ускорений и сил // Международная научно-техническая конференция “Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ”. 30 ноября – 2 декабря. Сборник трудов конференции. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2010. – С. 161-166.

2. Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г. Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил / Патент 2235982 РФ, опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11.

3. Эмиров С.Н., Булаева Н.М., Рамазанова Э.Н. Влияние давления и температуры на теплопроводность моно- и поликристаллических образцов

антимонида галлия // Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. М.: 2008. – С. 306.

4. Tolman R.C. and Stewart T.D. // Phys. Rev., № 8. 1916. p. 164.

5. Ландау Л.Д., Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред. – 4 изд. – М.: Физматлит, 2005. – С. 325.

6. Гинзбург В.Л., Коган. Ш.М. Об электронно-инерционных опытах // ЖЭТФ, 1977, т. 61, вып. 3(9), с. 1177-1180.

7. Троицкий О.А., Стащенко В.И. Эффект Стюарта-Толмена при скоростном волочении проволоки и при столкновении пули с мишенью // Известия Академии Электротехнических наук. 2011. №1. – С. 37-43.

8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Учеб. пособие для вузов. В 10 т. Т.3. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Под ред. Л.П. Питаевского. – 6-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 800 с.

9. Платунов Е.С. Ч. 4. Квантовая физика: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2000. – 310 с.

10. Большая Советская Энциклопедия. – М.: “Советская Энциклопедия”. 1975.

11. Павлов П.А., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Учебник. Изд. 4-е. – М.: ЛЕНАНД. 2015. – 496 с.

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ №1. МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ И СРЕДСТВА АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

СЕКЦИЯ №2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Председатель – д.т.н., проф. Баранов Игорь Владимирович

Секретарь – Крылов Василий Александрович

ВНЕДРЕНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ КОНЕЧНОСТЕЙ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ЛЕЧЕНИИ ХЛАДОТРАВМ

¹д.т.н. Иванов В.А., ²д.м.н. профессор Алексеев Р.З.,
¹к.т.н. Большев К.Н., ¹аспирант Андреев А.С.⁴, ³инженер Пугач В.Н.

¹отдел тепломассообмена ИФТПС СО РАН

²центр изучения холодовой травмы при ЯНЦ СО РАМН

³СКБ АО НПП «Эталон»

1677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1

⁴asandreev92@mail.ru

INTRODUCTION OF AUTOMATED MONITORING OF THE TEMPERATURE OF HUMAN ENDURES IN THE TREATMENT OF CHILDREN

¹grand ph.d. Ivanov VA, ²ph.d. Professor Alekseev R.Z.,

¹grand ph.d. Bolshev K.N,

¹graduate student Andreev A.S., ³engineer Pugach V.N.

¹department of Heat and Mass Transfer, IFTPS SB RAS

²center for the Study of Cold Trauma at the Yakutsk Scientific Center of the
Siberian Branch of the Russian Academy of Medical Sciences

³SKB JSC NPP "Etalon"

¹1677980, Yakutsk, 1, Otyabrskaya str.

В статье описывается прибор для автоматизированного мониторинга температуры конечностей человека. Данный прибор, названный «Термометрическая перчатка», разработан авторами для применения в целях лечения хладотравм. Термометрическая перчатка осуществляет опрос температуры поверхности конечности в нескольких точках установки, производит автоматическую регистрацию и запись значений температуры во

внутреннюю память. Приводятся два варианта прототипов прибора и результаты апробации и опытной эксплуатации прототипов.

Ключивые слова: хладотравмы, температурные датчики, измерение температуры.

The article describes the device for automated monitoring of the temperature of human limbs. This device, called the "Thermometric Glove", was developed by the authors for use in the treatment of cold-bloodedness. The thermometric glove performs a survey of the limb temperature surface at several points in the installation, performs automatic recording and recording of temperature values in the internal memory. Two versions of prototype devices and the results of approbation and prototyping of prototypes are given.

Keywords: hladotravmy, temperature sensors, temperature measurement.

В суровых климатических условиях Республики Саха (Якутия), когда температура зимой достигает -60°C , проблемы, связанные с обморожениями и переохлаждениями людей, имеют неоспоримую актуальность. Подавляющее число хладотравм составляют обморожения конечностей. При серьезном обморожении конечностей для максимально возможного восстановления тканей необходимо соблюдать условие медленного и постепенного отогревания отмороженных тканей за счет естественного теплообмена кровообращением. Для этого травмированную конечность максимально теплоизолируют и применяют различные средства для ускорения кровообращения. При этом, важное значение имеет постоянный контроль температуры объекта, а именно крайних точек конечности – пальцев. Такой контроль подразумевает использование надежного и точного измерительного оборудования. Также измерение температуры травмированных тканей важно для постановки точного диагноза и определения степени обморожения, в зависимости от которого выбирается способ оказания первой медицинской и врачебной помощи, который является решающим в лечении и определяющим исход лечения [1]. Такой метод определения эффективности того или иного метода лечения называется термография. Привлекательной стороной этого метода обследования больных является его абсолютная безвредность, возможность многократных, повторных, динамических исследований и относительная простота в интерпретации полученных результатов [2, 3]. В частности, детальное изучение температурных изменений в тканях охлажденного сегмента дает возможность диагностировать наличия оледенений тканей. Для того, чтобы доказать наличие оледенения тканей, необходимо подтвердить минусовые температуры в тканях.

Целью нашей разработки является непрерывная периодическая регистрация температуры кончиков пальцев человека в течение определенного промежутка времени, которая позволит медикам оценить эффективность тех

или иных методик, применяемых при лечении подобных травм. Так как больной при этом должен иметь возможность передвигаться, то прибор должен быть автономен и компактен.

На основе полученного АО НПП «Эталон» опыта при разработке систем температурного мониторинга грунтов (рисунок 1), по ТЗ «Института Физико-Технических Проблем Севера имени В.П. Ларионова» было принято решение по внедрению данных технических заделов при разработке «Термометрической перчатки». Данные технические решения позволили повысить точность и надежность измерений, упростить конструкцию разрабатываемого изделия.



Рис. 1. Системы мониторинга грунтов

Был изготовлен прототип термометрической перчатки (рисунок 2) со следующими основными характеристиками:

Диапазон измерения $-50...+100^{\circ}\text{C}$

Разрешающая способность 0.06°C

Погрешность измерения $0,1^{\circ}\text{C}$



Рис. 2. Макет термометрической перчатки

Датчики закрепляются по условной схеме представленной на рисунке 3.



Рис. 3. Схема закрепления датчиков на человека

Датчики устанавливались на кончиках пальцев правой руки человека (рисунок 4), затем на пальцах левой руки. Период опроса датчиков был установлен на 60 секунд. (Дата испытания - 2 декабря 2015 года с 11:00 до 14:00.) С применением разработанного прототипа была выполнена опытная эксплуатация, в ходе которой получены первые результаты (рисунок 5). В качестве объекта выступал пациент ожоговой терапии Республиканской больницы №2 с обморожением конечностей, уже получивший первую помощь.



Рис. 4. Установка датчика на пациенте



Рис. 5. Результаты эксплуатации

По итогам опытной эксплуатации, было принято решение по разработке системы измерения температуры 10 пальцев человека с приспособлением для быстрого закрепления датчиков на объекте. Номер на креплении соответствует номеру датчика, который будет отображать прибор. Общий вид представлен на рисунке 6. Так же на рисунке 7 представлен вид расположения датчика на пальце и на рисунке 8 представлен вид расположения датчика в крепежном приспособлении [4].



Рис. 6. Общий вид системы



Рис. 7. Расположения датчика на пальце



Рис. 8. Расположение датчика в крепежном приспособлении

Была проведена апробация работы системы. Сначала датчики были закреплены на левой руке, которая была охлаждена при минус 20°C, в течение ~5 минут (рисунок 9).

Затем подключили датчик правой руки, которая не была охлаждена (рисунок 10). На рисунке 11 показан график спустя 15 минут.

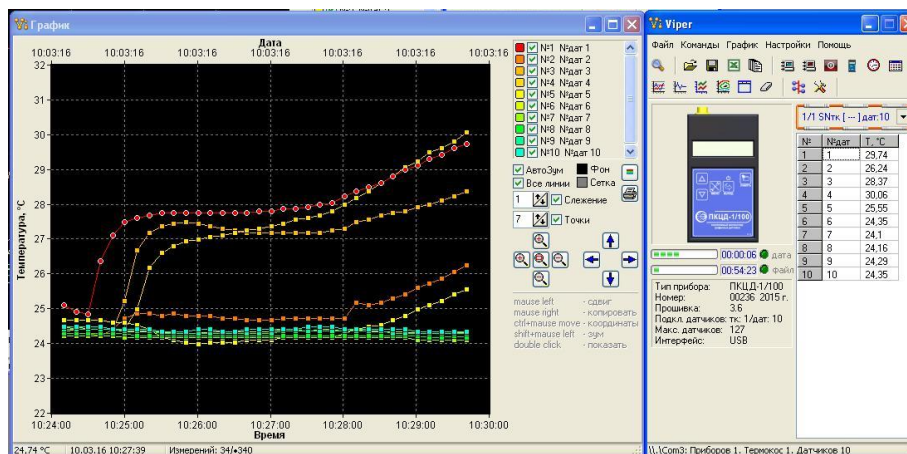


Рис. 9. Закрепление датчиков на левой руке

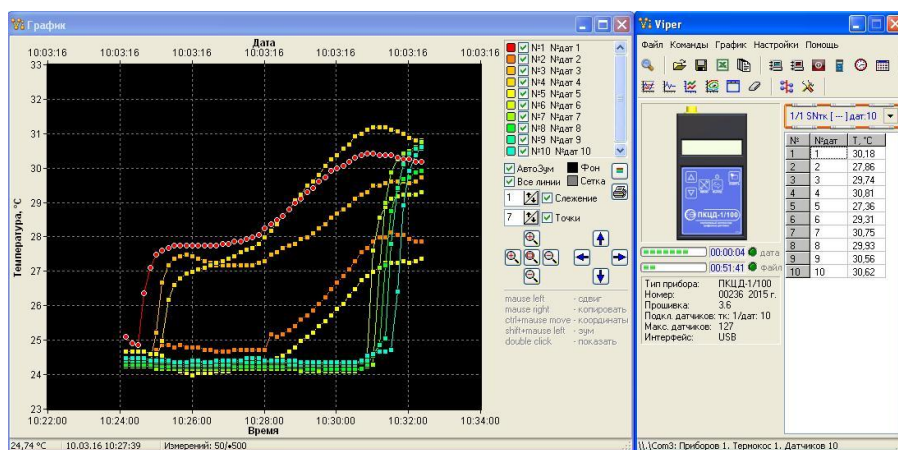


Рис. 10. Закрепление датчиков на правой руке

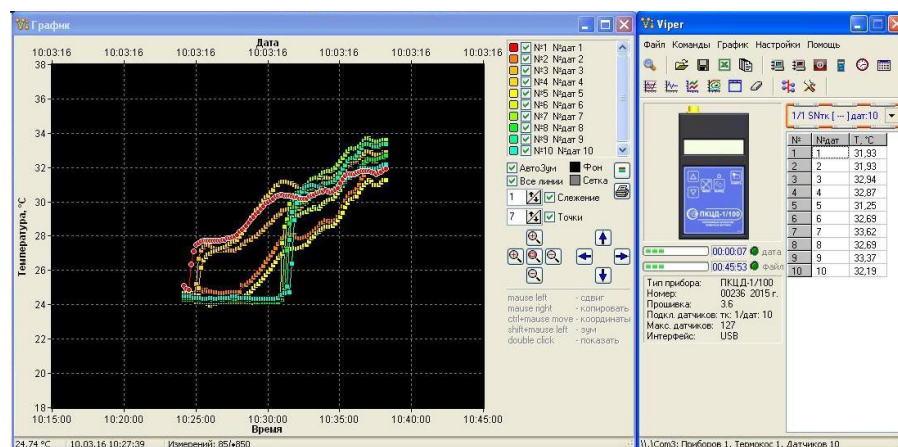


Рис. 11. Показания прибора спустя 15 минут

Выводы:

1. Созданный в АО НПП «Эталон» прибор для контроля температуры конечностей человека важен для диагностирования и установления степени обморожения. Также данный прибор позволяет оценивать и контролировать действие различных препаратов, примененных к пациенту.

2. Температурный контроль позволяет диагностировать не только обморожения, но и такие заболевания, как сахарный диабет, мастопатия, аденома.

3. В перспективе, на основе доработанной и модифицированной версии данного прибора необходимо разработать единую методику для диагностирования хладотравм, которая будет применяться повсеместно.

Список литература:

1. Никоненко В. А., Кропачев Д. Ю., Иванов В. А., Большев К. Н., Андреев А. С., Алексеев Р. З. Разработка и опытная эксплуатация прибора для контроля температуры конечностей человека при лечении хладотравм, East European Scientific Journal № 6, 2016, С. 19-22

2. Большев К.Н., Иванов В.А., Степанов А.А., Тимофеев А.М. Результаты мониторинга температурных полей в основании фундамента стадиона «Триумф», г. Якутск. «Вестник МАХ» 2014, №1, -С. 27-30.

3. Иванов В.А., Большев К.Н., Ефимов В.М., Степанов А.А. Испытания зимнего автомобильного чехла «Сахатент» в г. Якутске. «Сельский механизатор», 2014, №9, - С. 36-37.

4. Чернов Геннадий DS18B20 русское описание работы с датчиком температуры –2009. - 33 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЩИХ КЛИНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ СЕРДЕЧНОСОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ХОЛОДОВОЙ ТРАВМЕ У СОБАК

¹д.м.н. профессор Алексеев Р.З., ²к.в.н. Стручков Н.А.,
²к.в.н. Нифонтов К.Р., ¹аспирант А.С. Андреев

¹отдел тепломассообмена ИФТПС СО РАН

²ФВМ ФГБОУ ВО «Якутская ГСХА»

¹677980, г. Якутск, ул. Октябрьская д.1

³asandreev92@mail.ru

CHANGE OF GENERAL CLINICAL PARAMETERS AND INDICATORS OF CARDIOVASCULAR SYSTEM IN COLD DAMAGE IN DOGS

¹grand ph.d. professor Alekseev RZ., ²ph.d. Struchkov NA,
²ph.d. Nifontov K.R., ¹graduate student Andreev A.S.

¹department of Heat and Mass Transfer, IFTPS SB RAS

²FVB FGBOU VO "Yakut State Agricultural Academy"

¹1677980, Yakutsk, 1, Otyabrskaya str.

В статье представлены некоторые клинические данные воздействия низких температур на организм собак в эксперименте. Явление анабиоза широко распространено в живой природе. Под анабиозом обычно понимают такое состояние организма, при котором жизненные процессы настолько замедляются, что отсутствуют все проявления жизни, при наступлении благоприятных условий нормальная интенсивность жизненных процессов восстанавливается.

Ключивые слова: низкие температура, анабиоз, гипотермия, измерение температуры.

The article presents some clinical data on the effect of low temperatures on the body of dogs in the experiment. The phenomenon of anabiosis is widespread in living nature. Under anabiosis is usually understood such a state of the body, in which life processes are so slow that all the manifestations of life are absent, under favorable conditions the normal intensity of life processes is restored.

Keywords: low temperature, anabiosis, hypothermia, temperature measurement.

Большой вклад в развитие представлений об анабиозе внес русский физик и биолог-экспериментатор Порфирий Иванович Бахметьев. В начале 20 века он, исследуя явление зимней спячки у животных в естественных условиях, обнаружил, что в организме у этих животных происходит резкое снижение

жизнедеятельности всех органов. Они погружаются как бы в состояние «замедленной» жизни - анабиоза. П. И. Бахметьев снижал температуру тела летучих мышей до - 9 градусов, а затем оживлял их.

Начало изучению глубокой гипотермии у млекопитающих положено исследованиями, проведенными главным образом на мелких животных (сурки, суслики, хомяки, крысы). Полученные данные позволили убедиться в возможности искусственно снижать температуру тела этих животных до 0 - 5° и даже ниже нуля, а затем через 1 - 2 часа путем лишь одного обогривания добиваться восстановления всех жизненных функций организма. Изучению глубокой гипотермии у млекопитающих в Республике Саха (Якутия) проведены исследования Ахременко А.К., Ануфриев А.И. проведенными главным образом на мелких животных (сурки, суслики) [2, 3].

Гипотермия прочно вошла в медицину. За последние 15 - 20 лет во многих странах проводятся в широком масштабе исследования и публикуются работы, подтверждающие мысли о возможности использования охлаждения в лечебных целях. Крупнейшие хирурги многих стран используют этот метод как средство, предупреждающее операционный шок, или как сильное обезболивающее средство. С применением гипотермии стало возможным проводить сложные внутрисердечные операции в тех случаях, когда состояние больного не позволяет применить обычный наркоз или когда операция настолько продолжительна и сложна, что, несмотря на наркоз, в связи с сильным возбуждением нервной системы у больного может наступить шок. В этих условиях важную роль играют свойственные гипотермии факторы, а именно: понижение обменных процессов, замедление дыхания и сердечной деятельности, понижение чувствительности организма [1, 4, 5, 6, 7].

Известно, что сильное охлаждение является травмой для организма. В условиях низких температур в Якутии вопрос общей гипотермии остается актуальным так как летальность остается высокой.

В медицине гипотермия и проблема оживления организма остается открытой. За последние 15 - 20 лет во многих странах проводятся в широком масштабе исследования и публикуются работы, подтверждающие мысли о возможности оживления организма [1].

В современных условиях освоения Арктики проблема переохлаждения и гипотермии организма у человека приобретает прикладной характер.

Цели и задачи: Изучение общих клинических параметров и показателей сердечнососудистой системы при холодовой травме у собак в условиях низких температур Якутии.

При этом поставлены следующие задачи:

1. Выявить закономерность понижения температуры тела, ректальной и мышечной температур.

2. Установить изменения показателей ЭКГ при искусственной гипотермии у собак.

3. Нарботать методы оживания организма при гипотермии.

Материалы и методы исследования.

Работа выполнена с 2015 года по 2017 год на базе факультета ветеринарной медицины ЯГСХА в сотрудничестве ЯНЦ.

Опыт проводили на клинически здоровых собаках, которые были подобраны по принципу аналогов. Перед началом экспериментальной работы собак подвергли дегельминтизации Ивермектом в дозе 0,2 мл на 10 кг веса животного и вакцинации против чумы плотоядных, бешенства. Животных содержали в вольере, рацион животных состоял из смешанного корма, кормление происходило 2 раза в день (утром и вечером), выгул осуществлялся 2 раза в день.

Эксперимент проводили под нейролептаналгезией (нейролептик – Рометар 0,2% и анальгетик – Золетил 100). Животные были помещены на улице при температуре окружающей среды – 40°С. Разрешение биоэтической комиссии имеется.

Общеклинические параметры исследовали общепринятыми методами. Отдельно исследовали ректальную и мышечную температуру двухканального измерителя температуры HH506RA по методике Алексеева Р.З. ЭКГ проводили с помощью аппарата Поли-спектр 8/В. Для предотвращения свертывания крови вводили антикоагулянт гепарин.

Результаты исследований.

Чтобы показать динамику угасания жизненных функций животного, приведем краткое описание опыта от 10 февраля 2016 года. До опытов перорально введен термолотгер iBDL,. У собаки весом 11,6 килограммов до опыта пульс был 68 ударов в минуту, дыхание — 36 в минуту, температура в прямой кишке — 33 градуса, мышечная температура бедра – 30,7 градуса, наружная кожная температура – 15 градусов.

13 часов 00 минуты. Под нейролептаналгезией (нейролептик – Рометар 0,2% и анальгетик – Золетил 100). В правую яремную вену установили внутрисосудистый катетер, через нее введен гепарин — препарат, препятствующий свертыванию крови (в дальнейшем катетер служит для введения препаратов.

13 часов 15 минут. Пульс был 39 ударов в минуту, дыхание — 33 в минуту, температура в прямой кишке — 32,1 градуса, мышечная температура бедра – 31,1 градуса. Животное под неролептаналгезией. Вынесли на улицу. Температура -38 градусов. Установлены датчики ЭКГ и температурных показателей.

13 часов 46 минуты. Пульс был 69 ударов в минуту, дыхание — 20 в минуту, температура в прямой кишке — 28,6 градуса, мышечная температура

бедро – 27,2 градуса. Наряду с урежением дыхания происходило постепенное замедление атриовентрикулярного проведения и соответственное замедление ритма сердца брадикардия.

14 часов 00 минут. Собака реагирует на внешние раздражители, добавляли золетил. Пульс был 59 ударов в минуту, дыхание — 10 в минуту, температура в прямой кишке — 27,1 градуса, мышечная температура бедра – 20,4 градуса.

14 часов 17 минут. Пульс был 62 ударов в минуту - появилась единичная или групповая экстрасистолия, которая затем переходила в фибрилляцию желудочков, дыхание — 5, температура в прямой кишке — 25,1 градуса, мышечная температура бедра – 20,9 градуса.

14 часов 30 минут. Остановка сердцебиения, вместо дыхания появились отдельные редкие судорожные вдохи, температура в прямой кишке — 24,7 градуса, мышечная температура бедра – 20 градуса. Наружная кожная температура – 6 градусов.

15 часов 15 минут. Пульс был 0 ударов в минуту, дыхание — нет, температура в прямой кишке — 23 градуса, мышечная температура бедра – 17 градуса, наружная кожная температура – минус 1 градус.

15 часов 26 минут. Начало реанимационных мероприятий.

При опыте №1 проводили: интраперитонеально через самодельные трубы (поливинилхлоридные) проводили воду температурой +40°C, прямой и непрямой массаж сердца, введение адреналина через заранее установленный катетер и внутрисердечно. Одновременно начато искусственное дыхание, которое производили с помощью дыхательного мешка Амбу, вдувающего воздух в легкие через эндотрахеальный катетер.

Опыт №2 проводили: перфузия крови аппаратом гемодиализа крови с использованием дефибриллятора, введением адреналина. Производится артериальное нагнетание крови в правую бедренную артерию и через правую бедренную вену кровь обратно в аппарат. Температура нагнетаемой крови 37° градусов. Одновременно начато искусственное дыхание. Оно производится с помощью дыхательного мешка Амбу, вдувающего воздух в легкие.

Заключение. В результате наших экспериментов можно установить, что закономерность снижения температур ректальной и мышечной зависит от температуры окружающей среды. При воздействии низких температур происходило постепенное замедление атриовентрикулярного проведения и соответственное замедление ритма сердца брадикардия. Опыты с животными дали возможность установить ряд факторов, затрудняющих процесс восстановления жизненных функций организма. К ним относятся длительное охлаждение животных, несовершенный наркоз, приводящие к более частому развитию фибрилляции желудочков; острое расширение сердца, поддерживающее вялую, трудно устранимую фибрилляцию желудочков нужны новые технические поиски оживления.

Экспериментальные исследования по проблеме оживления продолжаются. Приведенные экспериментальные материалы показывают, что в области оживления стоят еще огромные и сложные задачи дальнейшего изучения этой проблемы. Идея возможности оживления организма после холодового сна развивается и, несомненно, будет играть немалую роль в борьбе за жизнь и здоровье человека.

Список литературы:

1. Алексеев Р. З. Врачебная помощь при отморожениях в дореактивном периоде и общем охлаждении организма // Информационное письмо. – 2004.
2. Ануфриев А.И. Механизмы зимней спячки и холодоустойчивости зимоспящих беличьих Якутии // Наука и образование. – 2015. - №1. – С.109-118.
3. Ахременко А.К., Ануфриев А.И., Соломонов Н.Г. и др. Зимняя спячка при температуре ниже нуля // Сибирский экологический журнал. – 1998. – № 3–4. – С. 34 – 352.
4. Мешалкин Е. Н., Верещагин И. П. Оклюзии в условиях неглубокой гипотермической защиты. – Наука, 1985.
5. Неговский В.А. Глубокая гипотермия как способ удлинения сроков клинической смерти / В. А. Неговский, В. И. Соболева, Н. Л. Гурвич, К. С. Киселева // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 1963. – Т.56. - №11. – С.39 – 43.
6. Dietrichs E. S. et al. Negative inotropic effects of epinephrine in the presence of increased β -adrenoceptor sensitivity during hypothermia in a rat model //Cryobiology. – 2015. – Т. 70. – №. 1. – С. 9 - 16.
7. Tveita A. A., Dietrichs E. S., Tveita T. Myocardial gene expression profiling of rewarming shock in a rodent model of accidental hypothermia //Cryobiology. – 2012. – Т. 64. – №. 3. – С. 201-210.

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

¹к. ф.-м.н., доцент Вerveйко В.Н., ¹Вerveйко М.В.,

²к. ф.-м.н., доцент Мельников Г.А.

¹ ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»

² ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»

¹305000, г. Курск, ул. Радищева д. 35

²305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября д. 94

¹verveykovn@mail.ru, ²melnikovga@mail.ru

IMPACT OF CLUSTERS ON PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS

¹ph.d., assoc. prof. Verveiko VN, Verveiko MV,

²ph.d., assoc. prof. Melnikov G.A.

¹FGBOU VO "Kursk State University"

²FGBOU VO "South-Western State University"

¹1305000, Kursk, 35, Radischeva str.

²2305040, Kursk, 94, 50 let Oklyabrya str.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-01203).

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-08-01203).

В рамках разработанной авторами кластерной теории получены изотермическое уравнение состояния жидкостей и соотношения для расчета их физических свойств в широком интервале параметров состояния.

Полученные соотношения допускают прямую экспериментальную проверку. Сравнение расчетов с экспериментальными данными показали принципиальную возможность применения созданной кластерной теории для прогнозирования физических свойств жидкостей.

Ключивые слова: уравнения состояния жидкости, параметры состояния, физические свойства жидкости.

An isothermal equation was obtained in the framework of the cluster theory developed by the authors for the state of liquids and relationships for calculating their physical properties in a wide range of state parameters.

The obtained relations allow direct experimental verification. Comparison of calculations with experimental data has shown the principal possibility of using the created cluster theory to predict the physical properties of liquids.

Keywords: equations of state of a fluid, state parameters, physical properties of a fluid.

Введение

Согласно классическим молекулярным теориям (статистическая, модельные решеточные: свободного объема, дырочные, кластерные и другие) в жидкостях существует ближний порядок – статистическая упорядоченность взаимного расположения ближайших друг к другу молекул. Дальний порядок в жидкостях отсутствует – положения и ориентации двух или более молекул, расположенных далеко друг от друга, статистически независимы. Для объяснения свойств и механизмов процессов, происходящих в жидкостях, учитывается влияние на их структуру короткодействующих насыщаемых (т.е. локализованных между отдельными парами частиц) сил притяжения, что приводит к образованию различных связанных групп частиц: димеров, тримеров и более крупных пространственных структур, обусловленных ковалентными или водородными связями. Равновесные концентрации димеров, тримеров и т.п. определяются на основе закона действующих масс, а свойства жидкостей рассчитываются как свойства жидкой смеси мономерных, димерных и других молекул, находящихся в химическом равновесии.

Современные теории конденсированного состояния опираются на кластерные модели строения вещества, согласно которым структура среды включает в себя устойчивые молекулярные комплексы – кластеры, обладающие собственной внутренней структурой, характерными энергетическими свойствами и определенным временем жизни.

В рамках предлагаемой модели формирование кластера в жидкости начинается с образования димера (ядра будущего кластера) при тройных столкновениях свободных молекул среды, если после акта столкновения две любые частицы из трех образуют пару с отрицательной энергией относительно их центра масс. Третья частица является мономером.

Димер характеризуется равновесным расстоянием между центрами масс частиц, моментом инерции, энергией образования димера. Димер может иметь различные конфигурации.

Взаимодействие димера с другими частицами приводит к образованию кластера, имеющего структуру последовательных оболочек. В системах со слабым взаимодействием кластеры имеют одну устойчивую оболочку возле ядра, что характерно для простых и большинства органических жидкостей.

При столкновениях с другими частицами кластеры могут разрушаться.

1. Распределение кластеров по числу частиц

В равновесной среде устанавливается некоторое случайное распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц. Исследуя свойства различных статистических распределений, авторы пришли к выводу, что для статистического описания процессов кластерообразования наиболее

соответствует распределение Эрланга, для которого функция плотности вероятностей имеет вид [1]

$$f(x) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} x^{m-1} e^{-\lambda x}. \quad (1)$$

Предположив, что переменной величиной x является число частиц в кластере $x = Z$, распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц будет задаваться функцией плотности вероятностей вида [2]

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} Z^{m-1} e^{-\lambda Z}. \quad (2)$$

Распределение (2) обладает характерным свойством, позволяющим произвести выбор порядка распределения: при $m=1$ величина Z обладает «сильной случайностью» (абсолютно хаотичное движение частиц); при $m \rightarrow \infty$ наблюдается полное отсутствие случайности (абсолютно упорядоченное движение частиц). Исходя из граничных условий нами было принято $m=4$.

Наиболее вероятное число частиц в кластере соответствует максимальному значению функции $f(Z)$ и определяется формулой

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta. \quad (3)$$

Среднее число частиц в кластере (математическое ожидание) находится по правилам математической статистики

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)!} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta. \quad (4)$$

Среднее квадратичное значение числа частиц в кластере будет вычисляться согласно формуле

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{\bar{Z}^2} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)}\theta. \quad (5)$$

Параметр масштаба λ должен нести информацию о физических свойствах жидкости и ее структурных особенностях. В работах [2,3] авторами было принято, что параметр, обратный величине λ является линейной функцией приведенной плотности жидкости. Проводя дальнейшее обобщение положим, что параметр масштаба является произвольной функцией коэффициента молекулярной упаковки в структуре кластера.

В работе [2] получено выражение для коэффициента молекулярной упаковки η в жидкостях в приближении абсолютно твердых сфер

$$\eta = \frac{9}{128} \pi \rho_* = 0.22 \rho_*, \quad (6)$$

где $\rho_* = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность жидкости, ρ – плотность жидкости при заданных параметрах состояния, ρ_c – критическая плотность.

Параметр $\theta = \lambda^{-1}$ определяется как разложение в ряд по величине η с граничным условием: при $\eta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 0$

$$\theta = \frac{5}{2}\eta(1+\eta). \quad (7)$$

Большинство простых и органических жидкостей кристаллизуются в структуры с плотной упаковкой молекул, образуя кристаллы с гранецентрированными кубическими решетками или гексагональными решетками с коэффициентом упаковки равным 0.74. Поэтому величина 0.74 является предельным коэффициентом молекулярной упаковки в реальных веществах.

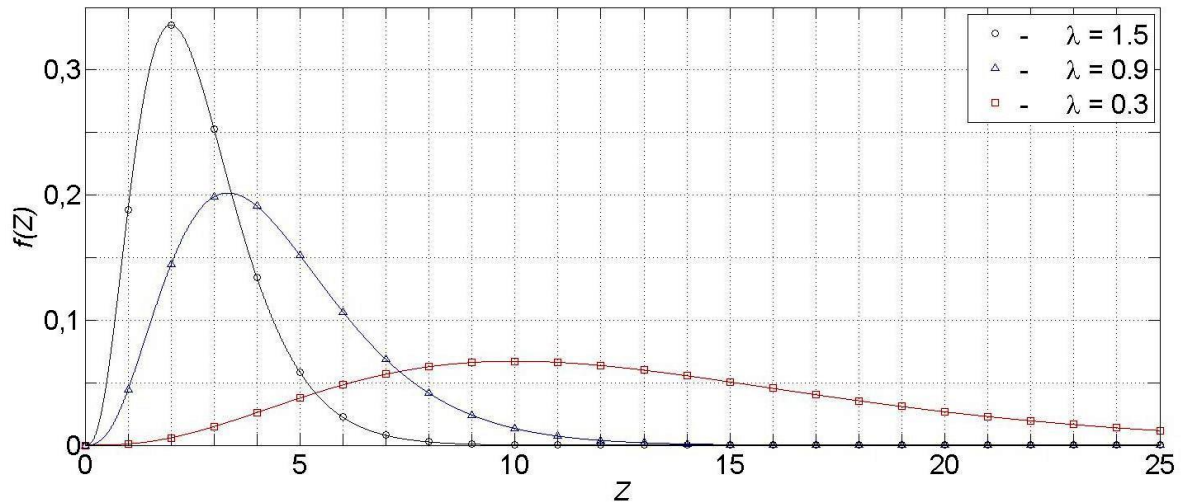


Рис. 1. Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц для жидкого криптона по расчетам авторов

На рис. 1 представлен общий вид функций распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц $f(Z)$ при различных значениях параметра масштаба λ для жидкого криптона.

Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц является непрерывной функцией, однако такое распределение предполагает существование наиболее устойчивых кластеров при выбранных параметрах состояния, среди которых: ядро кластера – димер с $Z = 2$; кластер, содержащий в своем составе среднее число частиц $\bar{Z} = m\theta$; два равновероятных кластера, число частиц в которых определяется условием $Z', Z'' = (1/2) f(\bar{Z})$.

Энтальпия образования димера в жидкости ΔH_{dim} в рамках предложенной модели рассчитывается по формуле [2]

$$\Delta H_{dim} = \varepsilon + \left(\frac{Z_c - 1}{Z_c + 1} \right)^2 kT_c. \quad (8)$$

Здесь ε – постоянная потенциала Леннард-Джонса, $Z_c = 2$ – число частиц в кластере в критической точке, k – постоянная Больцмана, T_c – критическая температура.

Величина ε определяется энтальпией сублимации кристаллов [4]

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{subl}}{8.6}. \quad (9)$$

Энтальпия сублимации определяется суммой двух теплот, поэтому формула для расчета средней энтальпии образования димера может быть записана в виде

$$\Delta H_{dim} = \frac{1}{8.6}(\Delta H_{melt} + \Delta H_{vap}) + \frac{1}{9}kT_c. \quad (10)$$

где ΔH_{melt} – теплота плавления кристалла, ΔH_{vap} – теплота испарения жидкости при температуре кипения.

2. Теплофизические и упругие свойства жидкостей

Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей базируется на одном из фундаментальных уравнений термодинамики [5]

$$p + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (11)$$

где p – давление, V – объем, T – абсолютная температура, $\bar{E}$ – средняя (равновесная) величина внутренней энергии.

Частная производная в левой части уравнения (11) задает внутреннее давление $p_i = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T$, которое определяется особенностями радиальной функции распределения (РФР) и видом потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ) [5,6]

$$\frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty r \varphi'(r) g(r) r^2 dr = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T, \quad (12)$$

где N – количество частиц, r – расстояние между частицами, $\varphi(r)$ – потенциал ММВ, $g(r)$ – РФР. Внутреннее давление $p_i = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T$ в уравнении

(11) и член $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T$, присутствующий в уравнении (12), также именуемый

внутренним давлением, представляют собой разные величины. Связь между ними устанавливает статистическая теория Гиббса [7]

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{kT} \Delta E \Delta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T. \quad (13)$$

В уравнении (13) $\overline{\Delta E}$ и $\overline{\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}$ представляют собой средние флуктуации внутренней энергии и внутреннего давления.

В зависимости от выбранной модели жидкости, методов расчета РФР и потенциала ММВ получают множество уравнений, которые содержат большое число эмпирических постоянных, связанных с невозможностью точного расчета частных производных в уравнениях (11) и (12).

Теплофизические свойства жидкостей, в первую очередь, определяются теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объёме, которые являются фундаментальными характеристиками вещества. Феноменологическая термодинамика позволяет получить ряд точных соотношений, связывающих полные теплоёмкости C_p и C_V и упругие свойства жидкостей [5]

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (14)$$

Воспользовавшись определением упругих коэффициентов: изобарного коэффициента теплового расширения $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ и известным термодинамическим тождеством

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1, \quad (15)$$

получим формулу

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\alpha_p}{\beta_T}, \quad (16)$$

которая позволяет установить взаимосвязь между полными теплоёмкостями C_p и C_V и упругими коэффициентами в общем случае

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2 V T}{\beta_T}. \quad (17)$$

Упругие коэффициенты α_p и β_T могут быть определены экспериментально по $p-V-T$ – измерениям в веществе и позволяют проследить зависимость разности теплоёмкостей вещества от параметров состояния и внешних возмущений.

Прямое использование точного термодинамического соотношения (17) для прогнозирования теплоёмкостей в различных термодинамических процессах

связано с большими экспериментальными трудностями в определении величин, входящих в это соотношение, причём точность определения $C_p - C_v$ оказывается недостаточной для проверки различных модельных теорий.

Предлагаемая авторами кластерная модель строения жидкостей позволяет исключить трудности, связанные с расчетом РФР и потенциалов ММВ для многоатомных жидкостей и получить соотношения, связывающие упругие и калорические свойства вещества [8,9].

Знание функции распределения $f(Z)$ (2) позволяет вычислить энтропию среднего кластера, используя определение энтропии

$$S = - \int_0^{\infty} f(Z) \ln f(Z) dZ, \quad (18)$$

$$S = m\theta + (1-m) \ln \theta + \ln \Gamma(m) + (1-m)\Psi(m), \quad (19)$$

где $\Gamma(m)$ – Гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода), $\Psi(m)$ – пси-функция.

При выбранном значении m ($m=4$) получим $\ln \Gamma(m) = \ln(3!) = 1,7918$. Значение функции $\Psi(m)$ можно рассчитать различными методами или воспользоваться специальными таблицами для этой функции, важно, что $\Psi(m)$ не зависит от параметра θ . Обозначив сумму двух констант $\ln \Gamma(m)$ и $(1-m)\Psi(m)$ через m' , для энтропии получим выражение

$$S = m\theta + (1-m) \ln \theta + m'. \quad (20)$$

При значении $m=4$ соотношение для энтропии примет вид

$$S = 10\eta(\eta+1) - 3 \ln[\eta(\eta+1)] + const. \quad (21)$$

Дифференцируя соотношение (21) по температуре с учетом выражения для среднего числа частиц $\bar{Z} = 4\theta$, получаем

$$\frac{dS}{dT} = 0.375 \frac{(2\eta+1)}{(\eta+1)} \bar{Z} \alpha_p. \quad (22)$$

Полная теплоемкость среднего кластера определим известным термодинамическим соотношением [5]

$$C_{clust} = \frac{TdS}{dT}. \quad (23)$$

С учетом полученной формулы (22) молярная теплоемкость среднего кластера определится соотношением

$$c_{\mu clust} = \frac{15}{4} R \eta (2\eta+1) \alpha_p T \approx \frac{1}{2} R \bar{Z} \alpha_p T, \quad (24)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Полученное соотношение (24) для расчёта кластерной составляющей теплоёмкости позволяет проследить зависимость кластерной теплоёмкости от

параметров состояния вещества, не содержит эмпирических постоянных, входящие в него физические величины определяются экспериментально.

Для идеальных и разреженных газов, в которых движение частиц считается абсолютно хаотичным, связь между изобарной и изохорной теплоёмкостями определяется известным соотношением Майера [5]

$$c_{\mu p} - c_{\mu V} = R. \quad (25)$$

При конденсации газов на фоне хаотичного распределения и движения молекул появляются кластерные образования, которые вносят в разность теплоёмкостей составляющую, равную теплоёмкости этих кластерных образований.

В формуле Майера необходимо учесть кластерную составляющую теплоёмкости и вместо формулы (25) записать соотношение

$$c_{\mu p} - c_{\mu V} = R \left[1 + \frac{15}{4} \eta (2\eta + 1) \alpha_p T \right]. \quad (26)$$

Соотношение (26) можно считать обобщением формулы Майера для кластерных систем, причём оно допускает прямую экспериментальную проверку на базе термодинамического соотношения (17).

В настоящее время изобарная теплоёмкость жидкостей определяется экспериментально с высокой точностью, поэтому представляется возможность исследовать на основе формулы (26) поведение трудно определяемой величины – изохорной теплоёмкости. Расчёты величины $c_{\mu V}$ в рамках предложенной модели подтвердили известные экспериментальные факты об аномальной зависимости $c_{\mu V}$ от температуры на линии насыщения для сжиженных благородных газов и жидких O_2 и N_2 [10,11].

Формула (26) предсказывает появление минимумов на функциональных зависимостях $c_{\mu V} = f(T)$ и $c_{\mu V} f(\rho)$ вдоль линии насыщения для сжиженных инертных газов и способна воспроизводить эти зависимости с погрешностью $\varepsilon = \pm 10\%$ [5]. Одним из критериев правильности кластерных или любых других теорий является адекватное описание особенностей в поведении величины $c_{\mu V}$ в одноатомных жидкостях на линии насыщения.

Соотношение (26) предсказывает существование «аномальных» жидкостей, для которых $\alpha_p < 0$, и кластерная молярная теплоемкость $c_{\mu clust} < 0$, тогда $(c_{\mu p} - c_{\mu V}) < R$. Эта особенность наблюдается для воды, у нее вблизи точки плавления $\alpha_p < 0$, и $(c_{\mu p} - c_{\mu V}) \ll R$.

Существование остаточной энтропии в многоатомных жидкостях должно приводить к дополнительному слагаемому в уравнении (26)

$$c_{\mu p} - c_{\mu V} = R \left[1 + \frac{15}{4} \eta (2\eta + 1) \alpha_p T + \Omega_{res} \right], \quad (27)$$

где Ω_{res} – эмпирическая величина для исследуемой жидкости, связанная с наличием остаточной энтропии кристаллической структуры. Для простых одноатомных жидкостей $\Omega_{res} = 0$.

Для многоатомных «нормальных» жидкостей, остаточная молярная теплоемкость составляет величину $c_{\mu res} \cong (2,5 \div 3)R$. В общем случае остаточная теплоемкость является функцией параметров состояния. Явный вид такой функции можно исследовать на базе соотношения (27), используя экспериментальные данные по теплоемкостям.

3. Изотермическое уравнение состояния жидкостей

Авторами работы [12] получено уравнение, связывающее упругие свойства жидкости и особенности ММВ для идеальной конденсированной системы, и записывается в виде дифференциального уравнения

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = C \rho^3 + \frac{N}{N_0} \frac{RT}{M} \rho, \quad (28)$$

где C – интегральная константа дисперсионных сил, M – молярная масса вещества.

Множитель N/N_0 учитывает возможную ассоциацию частиц среды. Для большинства жидкостей значение N/N_0 в предкритической области, согласно данным работы [12], принимает значение, близкое к $1/2$, что указывает на наличие ассоциатов, представляющих собой димерные комплексы. Вблизи критической точки $N/N_0 \rightarrow 1$.

Уравнение (28) можно обобщить, если ввести вместо N/N_0 коэффициент ξ , характеризующий степень ассоциации молекул

$$\xi = \frac{\bar{Z}}{Z_c}, \quad (29)$$

где $\bar{Z}_c$ – среднее число частиц в кластере в критической точке ($\bar{Z}_c \approx 2.67$).

Объединяя формулы (16), (28), (29), (4) и (7), получим уравнение состояния для расчета изотермической сжимаемости жидкости [13, 14]

$$\beta_T = \alpha_p T \left(C \rho^3 + \frac{\bar{Z}}{Z_c} \frac{RT}{M} \rho \right)^{-1}. \quad (30)$$

Полученное соотношение (30) содержит одну эмпирическую постоянную C и допускает прямую проверку на основе экспериментальных акустических исследований.

Для одноатомных жидкостей (Ar, Kr, Xe) формула (30) воспроизводит экспериментальные данные по изотермической сжимаемости с погрешностью, не превосходящую суммарную погрешность по исходным опытным данным.

Для жидкостей со сложной молекулярной структурой (циклические и линейные углеводороды) вблизи критической точки погрешность может

достигать 15%. Основную погрешность в расчет β_T по формуле (30), в силу сложности расчета на линии насыщения, вносит изобарный коэффициент теплового расширения α_p .

Полученное соотношение для расчета изотермической сжимаемости (30) позволяет оценить свободный объем в жидкости и проследить его зависимость от параметров состояния вещества. Удельный флуктуационный свободный объем в жидкости v_f определяется формулой [15]

$$v_f = \frac{R}{M} \frac{\beta_T}{\alpha_p}, \quad (31)$$

которая позволяет с учетом полученного соотношения (30) связать этот объем с характеристиками кластерных образований в жидкостях

$$v_f = \frac{V}{\left[\frac{M|E_p|}{RT} + \frac{\bar{Z}}{Z_c} \right]}. \quad (32)$$

В критической точке

$$v_{fc} = \frac{V_c}{\left[1 + \frac{M|E_p|}{RT_c} \right]}. \quad (33)$$

Анализ обширного эмпирического материала привел авторов работы [12] к выводу о том, что модуль удельной энергии взаимодействия частиц $|E_p|$ неассоциированных жидкостей пропорционален квадрату плотности

$$|E_p| = C\rho^2. \quad (34)$$

Соотношения (33) и (34) позволяют по характеристикам жидкости в критической точке вычислить величину C – константу дисперсионных сил.

Нами установлено, что, в первом приближении, интегральная константа дисперсионных сил пропорциональна энтальпии образования димеров в жидкостях.

Одним из самых известных эмпирических уравнений состояния является уравнение Тэйти и его модифицированные варианты. Наиболее удачной оказалась модификация Таммана [16]. Он получил следующее уравнение

$$-\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{A}{B + p}, \quad (35)$$

где A и B – параметры, не зависящие от давления, но, в общем случае, зависящие от температуры, V_0 – объем при атмосферном давлении.

Уравнение (35) можно переписать с учетом определения изотермической сжимаемости

$$\beta_T = \frac{V_0}{V} \cdot \frac{A}{B + p}. \quad (36)$$

Сравнивая вид уравнений (30) и (36) получим систему уравнений, позволяющую судить о физическом смысле коэффициентов A и B уравнения Тэйта

$$\begin{aligned} A &= r \frac{V}{V_0} \alpha_p T, \\ p &= r \frac{\bar{Z}}{\bar{Z}_c} \frac{RT}{M} \rho, \\ B &= r C \rho^3 \end{aligned} \quad (37)$$

где r – постоянная разделения, в простейшем случае равная 1.

Согласно дырочной теории Френкеля упругие коэффициенты β_T и α_p определяются соотношениями [17]:

$$\beta_T = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{V_h}{NkT}, \quad \alpha_p = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{\Delta H}{NkT}, \quad (38)$$

где ΔH – энтальпия активации образования дырки объемом V_h .

Энтальпию активации можно представить формулой [18]

$$\Delta H = \frac{\bar{Z}}{2} \varepsilon_{eff}, \quad (39)$$

где ε_{eff} – эффективная глубина потенциальной ямы потенциала взаимодействия между молекулами. Из формул (38) и (39) для коэффициента изотермической сжимаемости получим соотношение

$$\beta_T = \frac{V_h}{V} \alpha_p T \left(\frac{\bar{Z} \varepsilon_{eff}}{2V} \right)^{-1}. \quad (40)$$

Сравнивая уравнение (40) с уравнением Тэйта в форме (36) для коэффициентов A и B получаем выражения

$$A = \frac{V_h}{V_0} \alpha_p T = (1 - \chi_0) \alpha_p T, \quad (41)$$

$$B = \frac{\bar{Z}}{2V} \varepsilon_{eff} - p, \quad (42)$$

где χ_0 – коэффициент, учитывающий относительную долю объема дырок по сравнению с первоначальным объемом.

4. Поглощение ультразвука и кластерная релаксация в органических жидкостях

Влияние ультразвука на кластерные системы ведет к возникновению релаксационных процессов в среде, характеризующихся временем кластерной релаксации τ_{clust} , и вызывающих поглощение ультразвуковых волн.

Используя свойства функции распределения (2), авторы определили кластерную составляющую полного поглощения ультразвука [19]

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clust} = \frac{2\pi^2}{u_0} \cdot (b_{clust} \cdot \tau_{clust}), \quad (43)$$

где u_0 – скорость ультразвука при $\omega\tau \ll 1$, b_{clust} – кластерная составляющая релаксационной силы, определяемая по формуле

$$b_{clust} = \frac{(\gamma-1)}{c_p} c_{clust}, \quad (44)$$

где $\gamma = c_p/c_V$ – отношение изобарной и изохорной теплоемкостей.

$$\tau_{clust} = A(J)\beta_T \frac{\sqrt{m_0 kT}}{\pi\sigma_0^2} \left(\frac{1}{\alpha_p T}\right), \quad (45)$$

где $A(J)$ – постоянная, зависящая от момента инерции молекулы J , m_0 – масса молекулы, σ_0 – эффективный диаметр молекулы.

Тогда для кластерной составляющей поглощения ультразвука получаем уравнение

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clust} = \frac{2\pi^2}{u_0} \left[A(J) \frac{1}{2} R \frac{(\gamma-1)}{C_p} \beta_T \frac{\sqrt{m_0 kT}}{\pi\sigma_0^2} \bar{Z} \right]. \quad (46)$$

Кластерный компонент поглощения составляет $10 \div 50$ % от классического поглощения.

Релаксационные процессы, имеющие место в ядре кластера, вызывают либрационные колебания димера. Эти процессы определяются энтальпией образования димера ΔH_{dim} и его моментом инерции.

Поглощение ультразвука, связанное с релаксационными процессами в димерах

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{dim} = \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clust} \cdot e^{\frac{\Delta H_{dim}}{kT}}. \quad (47)$$

Ультразвуковое поглощение, вызываемое структурной перестройкой в кластерных системах

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{str} = \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clust} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{dim}, \quad (48)$$

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{str} = \frac{2\pi^2}{u_0} \left\{ A(J) \frac{1}{2} R \frac{(\gamma-1)}{C_p} \beta_T \frac{\sqrt{m_0 kT}}{\pi\sigma_0^2} \bar{Z} \left[1 + e^{\frac{\Delta H_{dim}}{kT}} \right] \right\}. \quad (49)$$

Окончательно, в рамках кластерной теории, формула для вычисления полного поглощения ультразвуковых волн в жидкостях (при $\omega\tau \ll 1$) принимает вид [19]

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\Sigma} = \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clas} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{str}, \quad (50)$$

где

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{clas} = \frac{2\pi^2}{u_0} \beta_s \left[\frac{4}{3} \eta_s + \frac{(\gamma-1)}{C_p} \tilde{\lambda} \right] \quad (51)$$

– классическое поглощение. Здесь β_s – адиабатическая сжимаемость, η_s – динамическая вязкость, $\tilde{\lambda}$ – теплопроводность.

5. Прогнозирование частот ИК-спектров органических жидкостей

Исследование спектров жидкостей в ИК-области показало, что появление спектральных линий связано с наличием вращений и либраций, которые могут быть связаны со структурой кластеров. Более высокие частоты в ИК-спектре соответствуют большему числу частиц, содержащихся в кластере.

В рамках теории эффективного поля и кластерной модели вращательная энергия димера в кластере совпадает с эффективной энергией, приходящейся на одну частицу [20]

$$\frac{J_{dim} \cdot \omega^2}{2} = \frac{\bar{Z}}{2} \cdot \varepsilon_{eff}, \quad (52)$$

где J_{dim} – момент инерции димера, ε_{eff} – глубина потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия,

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + \left(\frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 kT = \varepsilon \left[1 + \left(\frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon} \right]. \quad (53)$$

Величина потенциальной ямы потенциала парного взаимодействия ε определяется критической температурой вещества и зависит от формы выбранного потенциала.

В рамках кластерной модели авторы получили уравнение для прогнозирования частот ИК-спектра жидкостей [20]

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\varepsilon}{J_{dim}}} \cdot \sqrt{\bar{Z}_i} \cdot \sqrt{\left[1 + \left(\frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon} \right]}, \quad (54)$$

где $\bar{Z}_i$ – ряд «магических» чисел, соответствующих числу частиц в наиболее устойчивых кластерах жидкости при температуре T . Уравнение (54) подразумевает наличие некоторой минимальной частоты в ИК-спектре, соответствующей значению $\bar{Z}_i=1$. Момент инерции J_{dim} , соответствующий эффективной сфере с диаметром σ_0 , влияет на величину ω_i реальной молекулы. Величина ε_{eff} совпадает с постоянной σ потенциала парного взаимодействия в модели «грубых» сферических молекул [4].

Таким образом, максимальный момент инерции «грубых» сфер, определенный относительно касательной к этой сфере, соответствующий минимальному значению частоты

$$J_{sph} = \frac{7}{20} m_0 \sigma_0^2 = \frac{7}{20} m_0 \sigma^2. \quad (55)$$

Рассматривая димер, образованный двумя «грубыми» сферическими молекулами, его момент инерции можно определить по формуле

$$J_{dim} = 0.7 m_0 \sigma^2. \quad (56)$$

Тогда минимальная частота в ИК-спектре жидкости будет

$$\omega_{min} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{J_{dim}}}. \quad (57)$$

Применение уравнения (57) к многоатомным органическим жидкостям требует его дальнейшего обобщения. В связи с трудностью определения парного потенциала и его параметров для этого случая, мы считаем, что глубина потенциальной ямы пропорциональна критической температуре жидкости $\varepsilon \approx T_c$. Момент инерции димеров, состоящих из многоатомных молекул, должен рассчитываться для каждой жидкости индивидуально с учетом различных конфигураций димеров $J_{dim\ x,y,z}$ по отношению к основным осям. В результате уравнение (57) примет вид

$$\omega_{min\ x,y,z} = \sqrt{\frac{2kT_c}{J_{dim\ x,y,z}}}. \quad (58)$$

Таким образом, зная значение ω_{min} в ИК-спектре жидкости, можно прогнозировать весь набор частот в этом спектре по формуле

$$\omega_i = \omega_{min} \cdot \sqrt{\bar{Z}_i} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon}}. \quad (59)$$

Заключение

Предложена кластерная модель конденсированного состояния вещества. Используя закон распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, получены выражения для оценки наиболее вероятного, среднего и среднеквадратичного числа частиц в кластерах простых и органических жидкостей в зависимости от параметров состояния вещества.

Предлагаемый подход позволяет прогнозировать структурные, теплофизические, упругие, релаксационные и другие физические свойства жидкостей с единых позиций, выявить функциональные зависимости их поведения от параметров состояния. В настоящей статье рассмотрены методы прогнозирования некоторых физических свойств в рамках кластерной модели, предлагаемой авторами. Возможно прогнозирование и других физических

свойств жидкостей, например, коэффициента поверхностного натяжения жидкостей [21].

Список литературы:

1. Вадзинский Р.Н. Справочник по вероятностным распределениям. С-Пб.: Наука, 2001. 296 с.
2. Г.А. Мельников, Ю.Ф. Мелихов, В.Н. Вервейко, М.В. Вервейко. Кластеры в простых и органических жидкостях // Вестник МГТУ. Серия: Естественные науки. М.: МГТУ, 2008. № 2 (29). С. 16-23.
3. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Ларионов А.Н., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Прогнозирование ИК-спектров кластерных систем // Вестник ВГУ / Серия: Физика. Математика. Воронеж: ВГУ, 2008. № 1. С. 52-58.
4. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., Mayer M.G. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley, 1954. 1219 p. (Перевод – М.: Ил., 1961. 929 с.)
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
6. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
7. Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. М.: ВШ, 1969. 228 с.
8. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф., Вервейко М.В., Полянский А.В. Теплємкость и упругие характеристики одноатомных и органических жидкостей с учетом образования кластера // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 233-239.
9. Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мельников Г.А., Рыбакова Е.С., Чебров Н.С. Термодинамические свойства углеводородов в рамках кластерной модели // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 20. С. 101-105.
10. Gladun C. The specific heat of liquid argon // Cryogenics. 1971. V.11. № 3. P. 205–209.
11. Thoen J. Vangeel E., W. Van Dael. Sound velocity measurements in liquid argon as a function of Pressure and temperature // Physica. 1969. V. 45. № 3. P. 339-356.
12. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф. Кроссоверные соотношения для «простых» систем в критической области // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 45-58.

13. Вервейко В.Н., Мельников Г.А., Вервейко М.В., Игнатенко Н.М. Перспективы построения уравнения состояния жидкости в рамках кластерной модели // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2014. № 3. С. 86-90.
14. Verveiko V.N., Verveiko M.V., Melikhov Yu.F., Melnikov G.A. Perspectives of Applicability and Validity of Tait Equation for Liquids // International Journal of Thermophysics. 2014. V. 35. P. 2158-2165.
15. Мельников Г.А., Отпущенников Н.Ф. Вязкостные и структурные свойства простых жидкостей // Журнал структурной химии. 1985. Т.26. № 6. С. 100–106.
16. Hayward A.T.J. Compressibility equations for liquids: A comparative study // British J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18. P. 965–977.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука, 1975. 592 с.
18. Кластерная модель и ИК-спектры жидкостей Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф., Вервейко М.В., Полянский А.В. // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2011. № 3. С. 108–123.
19. Melnikov G.A., Verveiko V.N., Polyansky A.V. Thermophysical and acoustic liquid properties in the framework of the cluster theory // International Journal of Thermophysics. 2011. V. 32. № 4. P. 901–911.
20. V.N. Verveiko, M.V. Verveiko, G.A. Melnikov Infra-Red Spectra of Organic Liquids and Cluster Model of Substance // European Physical Journal D Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics. 2016. Doi: 10.1140/epjd/e2016-60643-6. 18 p.
21. Г.А. Мельников, В.Н. Вервейко, В.Г. Мельников, А.Ю. Верисокин, Д.В. Вервейко. Коэффициент поверхностного натяжения простых жидкостей в кластерной модели // Ученые записки. Электронный научный журнал КГУ. 2012. Вып. 1 (21). – 10 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ХЕМОСОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ
В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

к.т.н, доцент П. В. Балабанов

Тамбовский государственный технический университет

392000, г. Тамбов, ул. Советская д. 106

pav-balabanov@yandex.ru

**RESEARCH OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF CHEMOSORBENTS
ON THE BASIS OF PEROXIDE CONNECTIONS OF ALKALI
METALS
IN THE OPERATION PROCESS**

ph.d., assoc. prof. V. Balabanov

Tambov State Technical University

392000, Tambov, 106, Sovetskaya str.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 15-19-10028.

The work was supported by the Russian Science Foundation, agreement No. 15-19-10028.

Проведены исследования теплоёмкости химических сорбентов на основе KO_2 и NaO_2 в интервале температур 273–383 К. Определен диапазон температур термического разложения указанных хемосорбентов (335–375 К). В диапазоне температур 293–328 К исследованы зависимости теплопроводности хемосорбентов от степени их отработки по кислороду в процессе поглощения диоксида углерода из влажного воздуха. Получены зависимости теплопроводности хемосорбентов от пористости. Результаты исследований позволили сделать вывод о возможности определения годности к применению изолирующих средств защиты дыхания путём контроля теплопроводности их основных компонентов – хемосорбентов.

Ключивые слова: сорбенты, теплоемкость, термическое разложение, теплопроводность.

The heat capacity of chemical sorbents based on KO_2 and NaO_2 were studied in the temperature range 273-383 K. The temperature range of the thermal decomposition of these chemisorbents (335-375 K) was determined. In the

temperature range 293–328 K, the dependences of the thermal conductivity of chemisorbents on the degree of their oxygen processing have been studied during the absorption of carbon dioxide from moist air. Here are obtained the dependences of the chemisorbents thermal conductivity on porosity. The results of the studies made it possible to conclude that it is possible to determine the suitability for the use of insulating respiratory protection devices by controlling the thermal conductivity of their main components, chemisorbents.

Keywords: sorbents, heat capacity, thermal decomposition, thermal conductivity.

Хемосорбенты на основе перекисных соединений щелочных и щелочноземельных металлов (калия, натрия, кальция, лития) применяют в изолирующих средствах защиты органов дыхания. В процессе работы эти вещества поглощают влагу и диоксид углерода и выделяют кислород. Актуальной задачей является поиск оперативных методов контроля степени отработки хемосорбентов. Применение подобных методов в процессе эксплуатации хемосорбентов позволяет своевременно принимать решение о замене регенеративного патрона, а в процессе хранения – контролировать годность хемосорбента к эксплуатации. Методы химического анализа хемосорбентов не удовлетворяют требованиям оперативности.

Насыщение хемосорбента диоксидом углерода сопровождается химическими реакциями. Их следствием является изменение теплопроводности хемосорбента. Поэтому представляется перспективной задачей разработка метода, позволяющего по изменению теплофизических свойств (ТФС) хемосорбента оценить его годность к эксплуатации. Для решения этой задачи необходимо установить зависимости ТФС от степени отработки.

Экспериментальные исследования ТФС проведены для следующих хемосорбентов:

материал № 1 в виде зёрен фракции 3–5 mm – надперекись калия (85%), окись кальция (10%), асбест;

материал № 2 в виде цилиндрических гранул длиной 10–12 mm и диаметром 2.5 mm – гидроокись лития (70%), гидроокись кальция (20%);

материал № 3 в виде зёрен фракции 3–5 mm – надперекись натрия (85%), гидроокись кальция (5%), надперекись калия (1%);

материал № 4 в виде зёрен фракции 3–5 mm – надперекись натрия (40%), надперекись калия (50%), гидроокись кальция (5%), асбест.

Диапазон температур исследования хемосорбентов составляет 293–328 K. Нижняя граница диапазона задана исходя из условия, что минимальная температура хемосорбента в средствах защиты в процессе эксплуатации не может быть ниже комнатной. Верхняя граница диапазона (~330 K) ограничена температурой термического разложения хемосорбентов, которая определена

опытным путем. Для этого использовался метод монотонного нагрева и установка ИТ-с-400. Уменьшение теплоемкости в диапазоне температур 335–375 К (рис. 1) обусловлено тепловыделениями при термическом разложении компонентов хемосорбента.

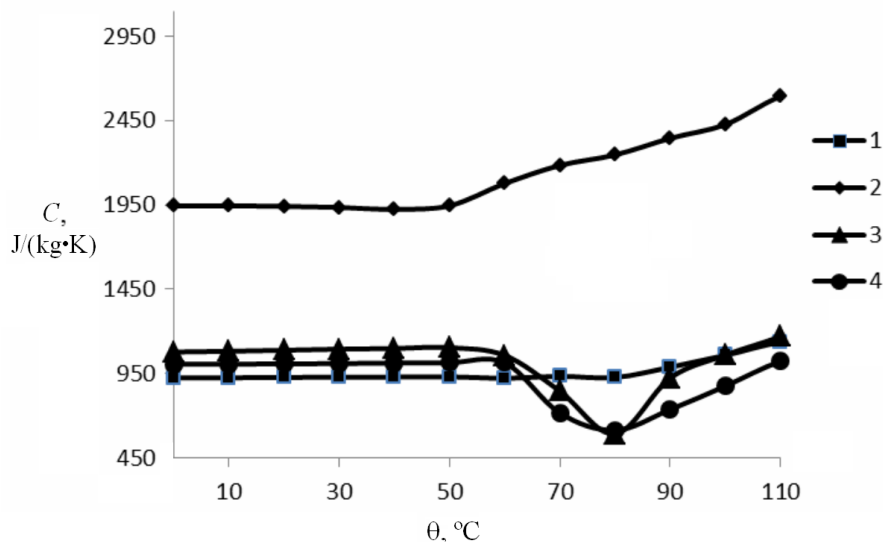


Рис. 1. Зависимость теплоёмкости C хемосорбентов №№ 1–4 от температуры θ

Исследования зависимостей теплопроводности от степени отработки хемосорбентов позволили установить, что значительным изменениям в процессе эксплуатации подвержена эффективная теплопроводность λ насыпного слоя материала, а в процессе хранения – теплопроводность λ_g твёрдой фазы (зёрен).

При исследовании изменения теплопроводности хемосорбентов в процессе эксплуатации через слой исследуемого материала в течение заданного времени продували газовую смесь с заданными параметрами (расход, температура, влажность, концентрация CO_2). Продолжительность продувки определялась требуемой степенью отработки хемосорбента. После продувки ёмкость с исследуемым материалом остужалась при комнатной температуре, после чего проводилось измерение теплопроводности и химический анализ, позволяющий установить количество оставшегося химически связанного кислорода, по которому определяется фактическая степень ψ отработки хемосорбента.

В процессе эксплуатации эффективная теплопроводность λ насыпного слоя хемосорбентов на основе надпероксидов калия и натрия изменяется от 0.13–0.15 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (в начале работы) до 0.24–0.26 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (при 90 % отработке) (рис. 2). Теплопроводность измерена при помощи измерительной установки ИТП-МГ4 “100”. В среднем, для различных материалов, теплопроводность при 90 % отработки увеличивается на 75 % относительно начала эксплуатации. Такие результаты позволяют эффективно контролировать состояние хемосорбента и оперативно производить замену регенеративных патронов.

Существенные изменения эффективной теплопроводности хемосорбентов на основе надпероксидов калия и натрия при эксплуатации мы объясняем насыщением сорбента адсорбатами (влажностью и CO_2), оплавлением и спеканием зёрен, способствующим образованию гетерогенных структур с взаимопроникающими компонентами, каркас которых обладает большей теплопроводностью по сравнению с каркасом частиц в свободной засыпке [1].

В процессе эксплуатации кроме теплопроводности в различной степени (в 1.1–2.0 раза) для разных хемосорбентов увеличивается их кажущаяся плотность [2, 3], что связано с увеличением массы вследствие поглощения адсорбатов.

При исследовании изменения теплопроводности хемосорбентов в процессе хранения пробу выдерживали в течение заданного времени в негерметичной ёмкости. По истечении заданного времени проводился химический анализ на остаточное содержание активного кислорода в пробе и измерение теплопроводности.

Эффективная теплопроводность λ насыпного слоя хемосорбентов остаётся почти неизменной (рис. 2). Однако теплопроводность λ_g зёрен хемосорбентов подвержена существенным изменениям именно на начальном этапе (до 30 % отработки) хранения в негерметичной ёмкости. Теплопроводность зёрен уменьшается от $\sim 0.25 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ в начале хранения до $\sim 0.14 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ при достижении 30 % отработки и в дальнейшем остаётся неизменной.

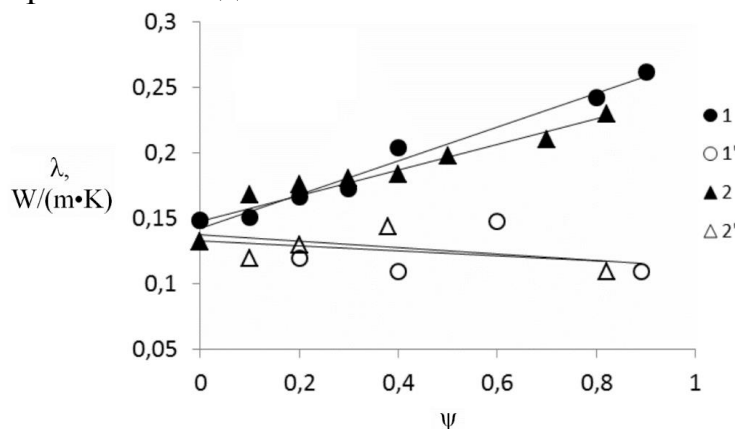


Рис. 2. Зависимость эффективной теплопроводности λ насыпного слоя хемосорбентов № 3 (1, 1') и № 4 (2, 2') от степени отработки ψ при эксплуатации (1, 2) и хранения (1', 2'): точки — экспериментальные данные, линии — результаты линейной аппроксимации

Для определения теплопроводности λ_g зёрен возможно использование известных зависимостей эффективной теплопроводности λ от пористости ε [4, 5]. Наиболее адекватными моделями эффективной теплопроводности сыпучих хемосорбентов являются зависимости, предложенные Дульневым [1], а также Куни и Смитом [6]. В качестве исходных данных для решения обратной задачи определения λ_g мы использовали величины эффективной теплопроводности λ насыпного слоя (среднеинтегральной по объему насыпного слоя) и пористости

ε . Измерение открытой пористости ε производилось с использованием манометрического метода газового замещения [2, 3]. Результаты расчётов теплопроводности λ_g зёрен, проведённые по модели Дульнева и модели Кунни и Смита, отличаются друг от друга не более чем на 10 %, что позволило считать их достоверными. Путём аппроксимации результатов расчётов были получены линейные корреляционные зависимости теплопроводности зёрен от пористости: $\lambda_g = 22.38 - 32.5\varepsilon$ – для материала № 1 и $\lambda_g = 83.67 - 66.75\varepsilon$ – для материала № 2, где λ_g выражена в $W/(m \cdot K)$, ε – в долях. Полученные зависимости позволяют существенно упростить расчёт теплопроводности λ_g и проводить его по одному измеряемому параметру ε .

Изменение теплопроводности зерна хемосорбента в процессе насыщения, вероятнее всего, связано с переходом (вследствие химических реакций) надпероксидов калия и натрия, составляющих основу твердой фазы, в карбонаты калия и натрия, и насыщения зерна влагой. Полученные результаты показывают возможность контроля годности хемосорбентов к эксплуатации после хранения по результатам измерения теплопроводности λ_g зёрен.

Таким образом, результаты исследования изменения теплопроводности хемосорбентов на основе надпероксидов натрия и калия в процессе эксплуатации и хранения позволяют в качестве параметров экспресс-оценки их состояния использовать величины эффективной теплопроводности λ насыпного слоя и теплопроводности λ_g зёрен, рассчитанной на основании значений эффективной теплопроводности и пористости.

Список литературы:

1. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
2. Мордасов М. М., Савенков А. П., Чечетов К. Е. // Измерительная техника. 2015. № 4. С. 38–42. DOI: 10.1007/s11018-015-0796-x.
3. Балабанов П. В., Савенков А. П. // Приборы. 2015. № 9 (183). С. 3–6.
4. Carson J. K., Sekhon J. P. // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2010. Vol. 37. No. 9. Pp. 1226–1229, DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.07.024.
5. Matsushita M., Monde M., Mitsutake Y. // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. No. 18. Pp. 9718–9725. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.072.
6. Kunii D, Smith J.M. // AIChE Journal. 1960. Vol. 6. No. 1. Pp. 71-78. DOI: 10.1002/aic.690060115.

УДК 621.362; 621.315.562

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВОГО
ПОТОКА ОТ КОЖНОГО ПОКРОВА ТЕЛА ЧЕЛОВЕКА ВО ВРЕМЯ
СЕАНСА КРИОТЕРАПИИ ПРИ ПОМОЩИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ**

**Новотельнова А. В., ¹Асач А. В., Тукмакова А. С., ²Ережеп Д.,
Голубкова С. М.**

Университет ИТМО

191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова д. 9

¹a.asach@mail.ru, ²darhan1305@gmail.com

**INVESTIGATION OF THE DYNAMICS OF DISTRIBUTION OF
THERMAL FLOW FROM THE HUMAN BODY'S SKIN COVER IN THE
TIME OF THE SESSION OF CRYOTHERAPY BY THE
THERMOELECTRIC MODULE**

**Novotnova AV, ¹Asach AV, Tukmakova AS, ²Erezhep D.,
Golubkova S.M.**

ITMO University

191002, St. Petersburg, 9, Lomonosova str.

Важным показателем безопасности и эффективности криотерапии является температура поверхности кожи T_k , которая в процессе воздействия не должна опускаться ниже -2°C . Предложен метод исследования динамики T_k и теплового потока от тела человека с использованием термоэлектрического модуля (ТЭМ). Экспериментально оценено изменение тока ТЭМ в процессе и после криотерапевтического воздействия. Проведена оценка динамики теплового потока. Показана возможность оценки T_k . Результаты позволяют составить рекомендации к продолжительности и интенсивности криосеанса.

Ключевые слова: криотерапия, тепловой поток, термоэлектричество, термо ЭДС, температурное поле.

An important cryotherapy safety indicator is the temperature of the skin surface T_k , which during exposure should not fall below -2°C . A method for studying the dynamics of T_k and heat flux from a human body using a thermoelectric module (TEM) is proposed. The change in the TEM current during and after cryotherapy was experimentally evaluated. The dynamics of the heat flow is estimated. The possibility of estimating T_k is shown. The results make it possible to formulate recommendations for the duration and intensity of the cryo-session.

Keywords: cryotherapy, heat flow, thermoelectricity, thermal emf, temperature field.

Введение

Для лечения широкого ряда заболеваний используется воздействие низких температур - криотерапия. Оценка температурного состояния кожных покровов человека в условиях низких температур окружающей среды представляет собой непростую техническую задачу. Экспериментальное измерение температуры поверхности кожи термометром во время сеанса невозможно, так как для этого требуется плотное прилегание мягких тканей вокруг поверхности термометра. Применение пирометров также не дает результата, так как кожа представляется прозрачной для прибора. В настоящей работе рассмотрена возможность использования термоэлектрических устройств для решения этой задачи.

Термоэлектрические устройства производят прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и электрической в тепловую. Они применяются для маломощной генерации энергии, охлаждения и в качестве измерительных приборов, например, тепломеров - устройств для измерения тепловых потоков [1]. Областью применения термоэлектрических тепломеров может быть анализ тепловых потоков от поверхности тела человека для диагностики локальных воспалительных процессов, онкологических заболеваний, заболеваний суставов, сердечно-сосудистой системы и т. п. [2]. В работе рассматривается возможность использования термоэлектрических преобразователей для диагностики тепловых потоков и температуры верхних слоев кожных покровов в условиях воздействия экстремально низких температур.

Под воздействием разности температур на холодной и горячей сторонах термоэлектрического модуля возникает термоЭДС. Во внешней присоединяемой к модулю цепи появляется ток, определяемый соотношением

$$I = \frac{N \alpha \Delta T}{R + R_n},$$

где N - суммарное число ветвей модуля n - и p -типа, α - коэффициент термоЭДС, ΔT - разность температур между холодной и горячей сторонами термоэлектрического модуля, R - внутреннее электрическое сопротивление преобразователя, R_n - электрическое сопротивление нагрузки (внешней цепи, присоединяемой к модулю). Величина термоэдс, измеряемая в режиме холостого хода преобразователя, и величина тока, измеренная в замкнутой цепи, могут использоваться в качестве отклика для оценки температурного режима поверхностных слоев биологического объекта. Использование результатов измерений, производимых с помощью термоэлектрического преобразователя путем исследования электрических параметров в цепи, присоединяемой к нему, позволит получать данные об изменении температуры кожных покровов тела и тепловых потоках.

Этот подход может быть применен для исследования температуры кожного покрова человека в процессе сеанса криотерапии - физического метода лечения,

основанного на воздействии холода на организм человека, способствующего стимуляции терморегулирующей системы организма. Рассмотрен частный случай криотерапии, в котором в качестве теплоносителя выступают пары азота. Данный метод широко применяется для лечения и профилактики ревматоидного артрита, бронхиальной астмы, псориаза, имеет и прочих заболеваний.

Однако, до сих пор не исследованы в полной мере тепловые процессы, имеющие место при терапевтическом сеансе. В частности, не известна динамика температурного поля на поверхности кожного покрова и в тканях в целом. Данный параметр представляет большую важность для обеспечения большей эффективности и безопасности процедуры, так как переохлаждение эпидермиса до температуры ниже $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3, 4] приводит к необратимому разрушению ткани. Скорость изменения температурного поля позволит вычислить подходящую температуру паров азота и экспозицию криотерапевтического воздействия. Экспозиция большинства установок составляет 2 – 4 минуты, а температура газа варьируется в диапазоне от 90 до 190 К. Скорость движения теплоносителя, как правило, не превышает 1,0 м/с [5].

1 Эксперимент

Для проведения эксперимента использовался термоэлектрический генераторный модуль ТГМ-127-1.0-1.3 [6], геометрические параметры которого представлены на рис. 1.

Перед проведением исследований была проведена градуировка модуля, использованного в экспериментах, результаты которой представлены на рис. 2. Полученная зависимость хорошо согласуется с паспортными данными модуля.

При проведении экспериментов для фиксации величины тока к модулю был подключен мультиметр в режиме измерения тока. Холодная сторона модуля поддерживалась при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ путем приложения контейнера с тающим льдом. Горячая сторона модуля прикладывалась к кожным покровам в области груди испытуемых. Схематическая модель эксперимента представлена на рис 3.

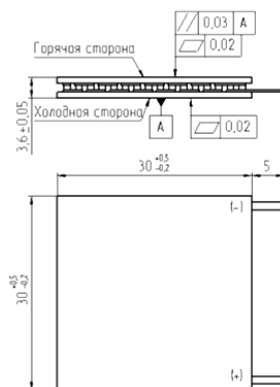


Рис. 1. Чертеж модуля ТГМ-127-1.0-1.3

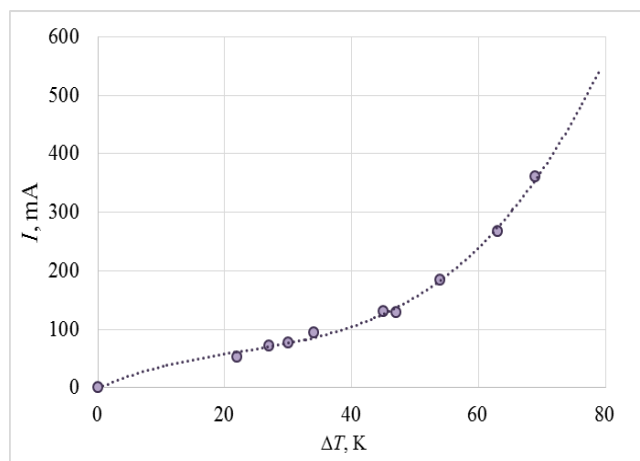


Рис. 2. Зависимость генерируемого тока от разницы температур на сторонах модуля

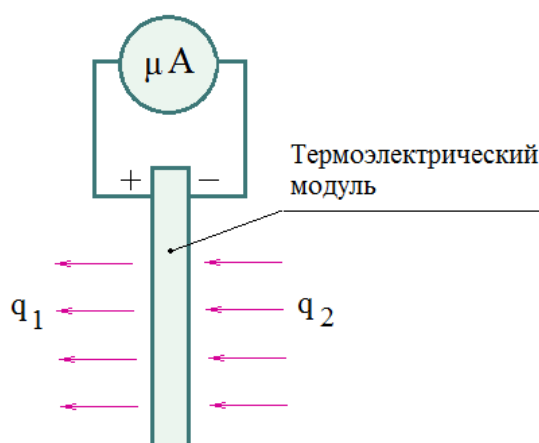


Рис 3. Схема эксперимента

q_1 – теплота, отводимая от холодной стороны модуля к тающему льду, q_2 – теплота, подводимая к горячей стороне модуля от поверхности человеческого тела

Разность температур на сторонах модуля способствовала возникновению термоэдс и, как следствие, появлению тока во внешней цепи. На рис. 4 представлена зависимость тока процессе измерения. Кривая имеет характерный максимум I_m . Величина максимального значения тока использовалась в качестве оценочного параметра в разные моменты криосеанса для различных испытуемых.

В процессе проведения сеанса криотерапии производилось несколько измерений. Величина тока фиксировалась мультиметром в следующие моменты времени:

- до сеанса, при отсутствии криовоздействия;
- в начале сеанса;
- во время сеанса;
- после окончания сеанса;
- через 30 минут после окончания сеанса.

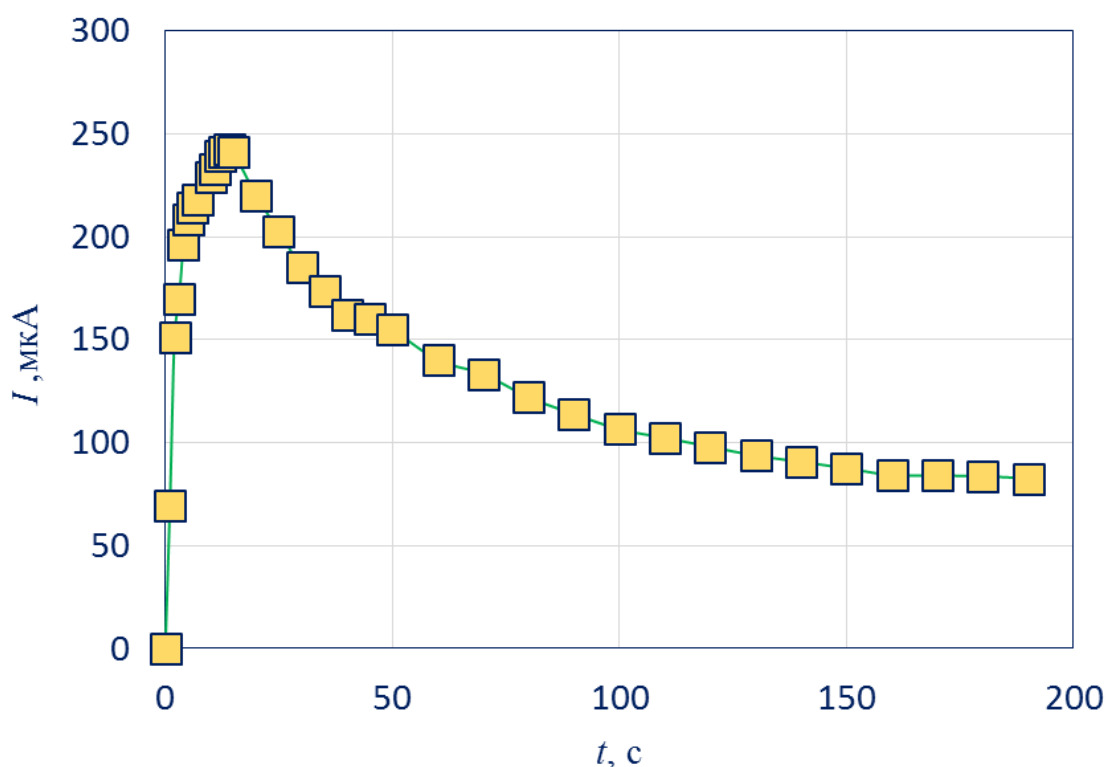


Рис. 4 Вид временной зависимости тока в процессе измерения. Измерения были проведены до начала проведения сеанса криотерапии

Общий характер изменения тепловыделения, оцениваемый по динамике изменения тока в процессе сеанса криовоздействия, для всех испытуемых сохраняется, наблюдается лишь отклонения абсолютных значений, вызванные индивидуальными особенностями подопытных. Поэтому для получения полной картины производилось приведение результатов измерений проведенных в различных точках значения к исходному значению I_{m1} , измеренному до сеанса и соответствующего нормальному тепловыделению. В эксперименте участвовало трое испытуемых.

Усредненная зависимость приведенного значения тока от момента регистрации тока представлена на рис. 5.

Тепловой поток по принципу электротепловой аналогии имеет такое же поведение, как и ток. Следовательно, анализ полученной зависимости дает представление о динамике теплового потока от поверхности кожи. Поток снижается примерно на треть во время сеанса криотерапии, что соответствует понижению температуры кожи и тепловыделения. После сеанса отдача теплоты от поверхности кожи интенсифицируется и становится в среднем в полтора раза выше своего начального значения. Эти результаты согласуются с ощущениями испытуемых от воздействия криосауны.

Поведение теплового потока q от времени представлено на рис. 6. Длительность промежутка A для всех испытуемых составляет 2 – 4. минуты. В то время длительности промежутков B и C зависят от индивидуальных

особенностей организма каждого пациента и могут сильно отличаться друг от друга.

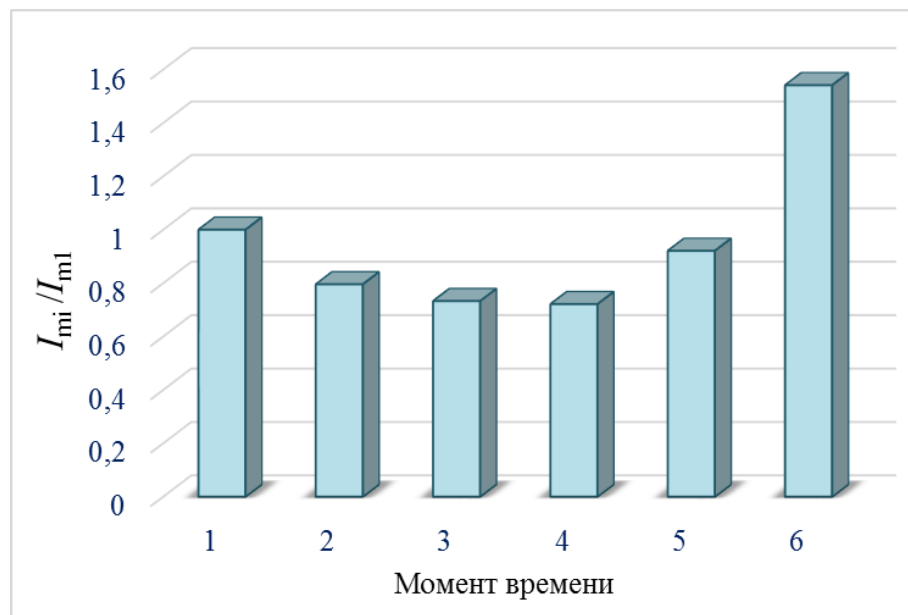


Рис. 5. Изменение тока в различных временных сечениях сеанса криотерапии
1 – до сеанса, 2 – через несколько секунд после начала сеанса, 3 – во время сеанса, 4 – через несколько секунд после окончания сеанса, 5 – через 15 минут после сеанса, 6 – через 30 мин после сеанса

Проведенная работа является начальным этапом в разработке методик оценки температурного состояния кожных покровов биологических объектов в результате воздействия экстремально низких температур.

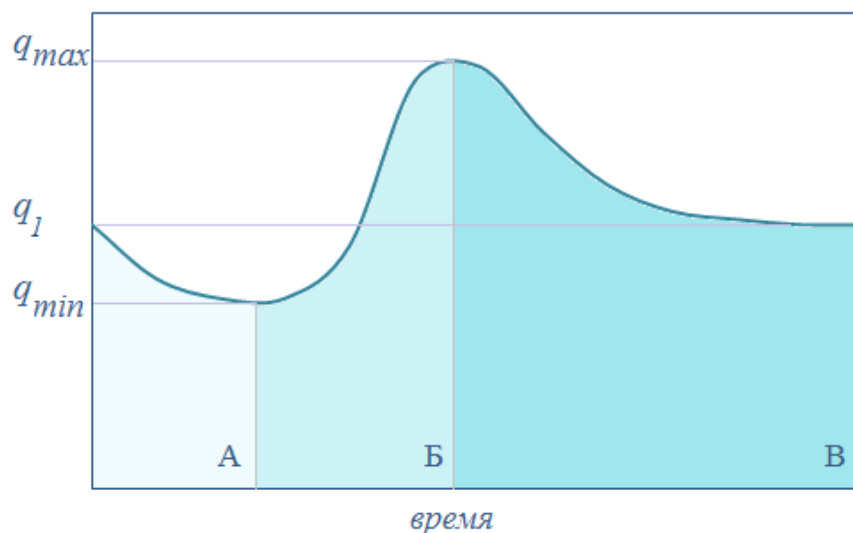


Рис. 6. Предполагаемое изменение величины теплового потока во времени
А- от начального момента до окончания сеанса криотерапии и достижения минимальной величины потока q_{min} , Б – от окончания сеанса криотерапии до максимального увеличения потока до величины q_{max} , В – от момента достижения q_{max} до выхода величины потока на плато, соответствующее начальной величине потока q_1 .

Выводы

Экспериментальным путем получены данные, позволяющие дать оценку относительной величины тепловыделения и общую тенденцию его изменения во времени для пациентов с различными индивидуальными особенностями организма. Получена общая картина протекающего процесса теплоотдачи, выделены его характерные этапы, дана предварительная численная и качественная оценки каждого этапа.

Список литературы:

1. Геращенко О.А. Основы теплотерии / К.: Наукова думка, 1971. – 192 с.
2. Р.Б. Ладыка, О.Н. Дакалюк, Л.П. Булат [и др.] Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении // Медицинская техника. – 1996. – №6. – С. 36 – 37.
3. Шиман А.Г., Кирьянова В.В., Максимов А.В., Баранов А.Ю. Клинико-физиологические аспекты применения криотерапии // Вестник СПб Государственной Медицинской Академии им. И.И. Мечникова. – 2001. – № 1 – 27 с.
4. Bauer A., Wiechec M., Przewodnik metodyczny po wybranych zabiegach fizykalnych, po wybranych zabeigach fizykalnych // Markmed Rehabilitacja S.C., Ostowiec Sw.,2013, 450 s.
5. Zagrobelny Z., Krioterapia miejscowa I ogolnoustrojowa // Urban&Partner, Wroclaw, 2003, 189 s.
6. Производство термоэлектрических модулей [Электронный ресурс]: каталог продукции компании «Криотерм», 2017. – режим доступа к журн.: <http://kryothermtec.com//standard-single-stage-thermoelectric-coolers.html>
Свободный. Яз. Англ.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМО- И РЕАКТОПЛАСТОВ,
НАПОЛНЕННЫХ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ДИАПАЗОНЕ
ТЕМПЕРАТУР -125 – 175 °С**

Данилова-Третьяк С.М., ¹Евсеева Л.Е., Николаева К.В., Танаева С.А.

Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси

220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки д. 15

¹evseeva@itmo.by

**THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THERMO- AND
REACTOPLASTES FILLED BY SILICON CARBIDE IN THE RANGE
TEMPERATURE -125 - 175 °C**

Danilova-Tretyak SM, Evseeva LE, Nikolaeva KV, Tanaeva S.A.

Institute of Heat and Mass Transfer named after A.V. Lykov of the National
Academy of Sciences of Belarus

220072, Republic of Belarus, Minsk, 15, P. Brovki str.

Изучено влияние концентрации карбида кремния на теплофизические свойства полимерных композитов на основе разного типа полимерных матриц. В качестве матриц были выбраны такие термопласты, как полиэтилен, полиамид и полиметилметакрилат, и реактопласты на основе эпоксидной смолы. Получены зависимости теплофизических характеристик от температуры, а также зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации для эпоксидных композитов и для полимерных композитов на основе полиэтилена. Сравнение полимерных композитов на основе разных полимеров с одинаковым содержанием карбида кремния (50 мас.%) показало различное влияние одного и того же наполнителя на теплопроводность композита. Наибольшее увеличение теплопроводности (в 5 раз) достигается при 50 мас.% карбида кремния для реактопласта на основе эпоксидной смолы.

Ключевые слова: теплофизические свойства, полимерные композиты, теплопроводность, теплообмен, температура.

The effect of the carbide silicon concentration on the thermophysical properties of polymer composites based on different types of polymer matrices was studied. As matrices, thermoplastics such as polyethylene, polyamide and polymethyl methacrylate, and epoxy resin-based thermosets were chosen. Dependences of thermophysical characteristics on temperature are obtained, as well as the dependence of the thermal conductivity coefficient on the concentration for epoxy composites and for polymer composites based on polyethylene. Comparison of polymer composites based on different polymers with the same content of silicon carbide (50% by weight) showed a different effect of the same filler on the thermal conductivity of the

composite. The greatest increase in thermal conductivity (by a factor of 5) is achieved at 50 wt.% Of silicon carbide for a thermosetting epoxy resin.

Keywords: thermophysical properties, polymeric composites, thermal conductivity, heat exchange, temperature.

Введение

Проблема отвода тепла от высокомоощных светильников на основе LED-технологий и других электронных устройств становится в последнее время одной из центральных проблем. Для создания оптимальных условий работы всевозможных технических устройств необходимо обеспечивать их охлаждение и отвод излишков тепла. Не всегда это можно решить традиционным способом, применяя высокотеплопроводные металлы. Иногда необходимо, чтобы материал имел бы высокую теплопроводность, но при этом был бы диэлектриком. В последнее время особое внимание стали уделять теплорассеивающим пластмассам [1]. Они представляют собой полимеры, наполненные высокотеплопроводными наполнителями, такими как карбиды бора и кремния, нитриды бора и алюминия, оксиды металлов, углеродные нанотрубки и нановолокна. Однако последние заметно уменьшают электросопротивление получаемого композита, а при больших концентрациях становятся электропроводными. Минеральные кристаллические наполнители с малым размером частиц (до 1 мкм) облегчают кристаллизацию в термопластах и уплотняют аморфную фазу в реактопластах за счет ориентирования макромолекул полимера на твердой поверхности из-за межмолекулярного взаимодействия. Однако это взаимодействие зависит от типа полимера, его химического строения, наличия функциональных групп как у полимера, контактирующего с наполнителем, так и у наполнителя на его поверхности. Кроме того, условия формирования наполненной системы оказывают существенное влияние на все свойства и термическое поведение композиционного полимерного материала.

В данной работе исследовались полимерные композиты, наполненные карбидом кремния (SiC), полученным в ИТМО НАН Беларуси по новому способу, а именно, методом карботермического восстановления кремнезёма в электротермическом кипящем слое [2]. Теплопроводность карбида кремния составляет порядка 110 Вт/(м*К) [3]. Мелкозернистый спеченный карбид кремния имеет более низкую теплопроводность (36 Вт/(м*К)) и уменьшается с понижением плотности [4]. Однако в литературе имеется несколько публикаций [5-7], в которых наполнение полимеров карбидом кремния приводило к значительному повышению теплопроводности композитов.

Данная работа посвящена изучению влияния концентрации карбида кремния на теплофизические свойства полимерных композитов на основе разного типа полимерных матриц. В качестве матриц были выбраны такие

термопласты, как полиэтилен (ПЭ), полиамид (ПА), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полиметилметакрилат (ПММА), и реактопласты на основе эпоксидной смолы (ЭС). Концентрация карбида кремния изменялась от 5 до 50 мас. %.

Эксперименты проводились в интервале температур от -125 до 175 °С на автоматизированных приборах ИТ-λ-400 и ИТ-С-400 [8], позволяющих определять коэффициент теплопроводности и удельную теплоемкость методом монотонного нагрева [9, с. 222-235]. В экспериментах по измерению теплопроводности ПЭ и композитов на его основе температурный интервал был ограничен из-за возможного расплавления образцов.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициента теплопроводности (а) и удельной теплоемкости (б) композитов на основе полиэтилена, наполненного карбидом кремния разной концентрации. Удельная теплоемкость при введении наполнителя значительно понижается, что обусловлено уменьшением подвижности макромолекул полимера в присутствии наполнителя. Чем больше концентрация наполнителя, тем ниже теплоемкость, и минимальная теплоемкость наблюдается при концентрации 60 мас. %. Резкое повышение удельной теплоемкости при температурах выше 100 °С связано с подходом к плавлению ПЭ.

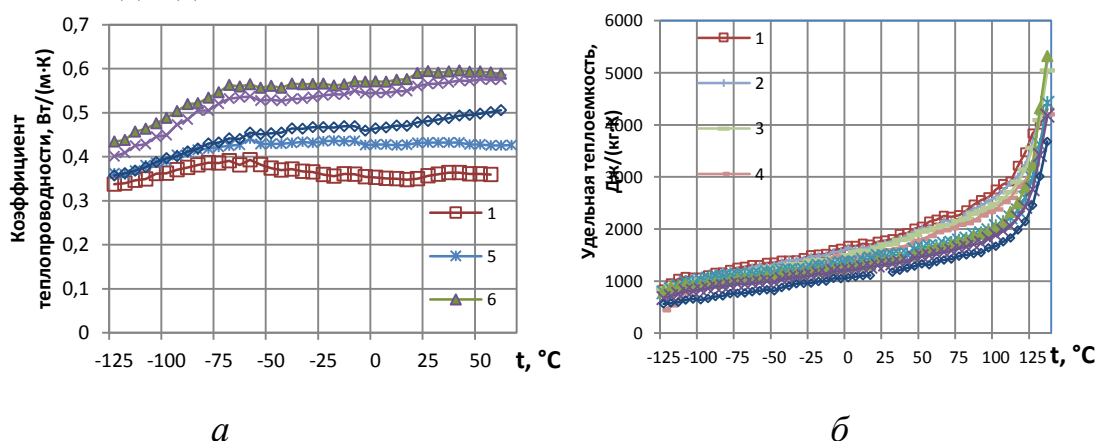


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности (а) и удельной теплоемкости (б): 1 – ПЭ ненаполненный, 2 – 5 мас.% SiC, 3 – 10 мас.% SiC, 4 – 15 мас.% SiC, 5 – 30 мас.% SiC, 6 – 40 мас.% SiC, 7 – 50 мас.% SiC, 8 – 60 мас.% SiC

Влияние концентрации карбида кремния на коэффициент теплопроводности не однозначное (рис. 2). Сначала теплопроводность увеличивается при введении наполнителя, однако при концентрации 15 мас.% наблюдается резкое уменьшение, связанное, по-видимому, с разрыхлением структуры композита. Нарушения сплошности в полимере могут быть вызваны микроскопическими дефектами на границах крупных надмолекулярных образований, а также неравномерностью упаковки на молекулярном уровне. Эти нарушения зависят от химической природы полимера. При дальнейшем

повышении концентрации до 40 мас.% теплопроводность увеличивается, что обуславливается высокой теплопроводностью наполнителя. Затем, по мере увеличения концентрации карбида кремния, теплопроводность начинает снижаться. Это вызвано уже технологическими причинами, т.к. при такой большой концентрации наполнителя в процессе формирования композита может происходить образование пор, вызываемое действием остаточных микронапряжений из-за существенного различия в термических коэффициентах расширения полимера и наполнителя, а также из-за возможного наличия участков с нулевой адгезией на поверхности наполнителя [10, с. 26-28]. Поры могут создавать сообщающуюся систему, понижая тем самым теплопроводность композита.

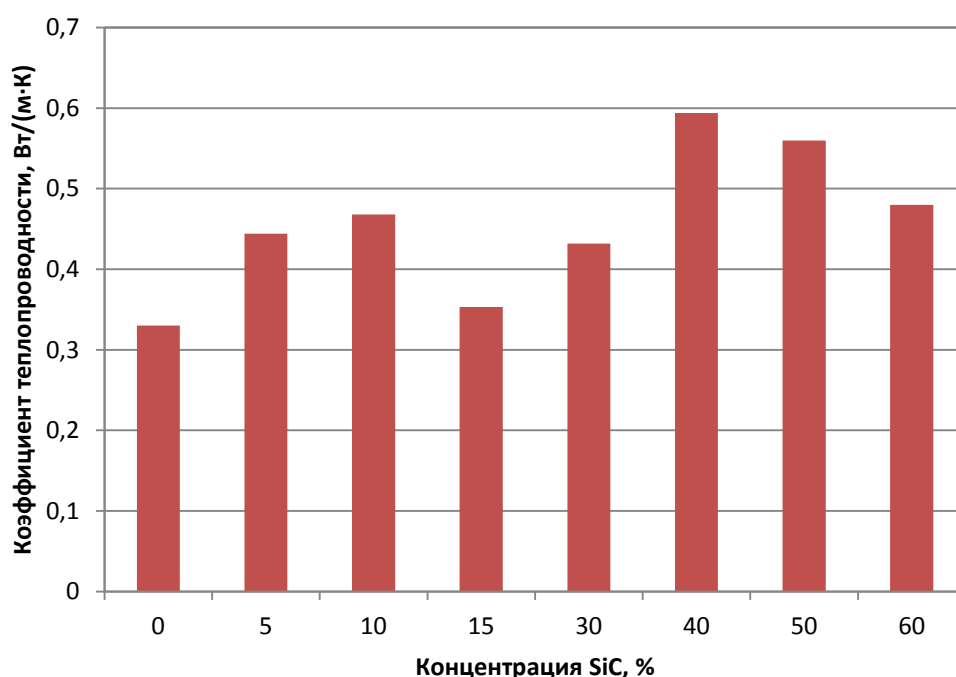


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности композита на основе ПЭ от концентрации SiC при 25 °С

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости композитов на основе ненаполненной эпоксидной смолы и эпоксидной смолы, наполненной карбидом кремния в концентрации 60 мас.%. Как и в случае термопластов, наполнение ЭС карбидом кремния значительно уменьшает удельную теплоемкость композита. В отличие от наполненных термопластов реактопласты являются полностью аморфными материалами, и резкий рост теплоемкости выше 30 °С для ненаполненной ЭС связан с переходом полимера в высокоэластическое состояние. Для термопласта, наполненного 60 мас.% SiC, этот переход начинается на 70 градусов выше.

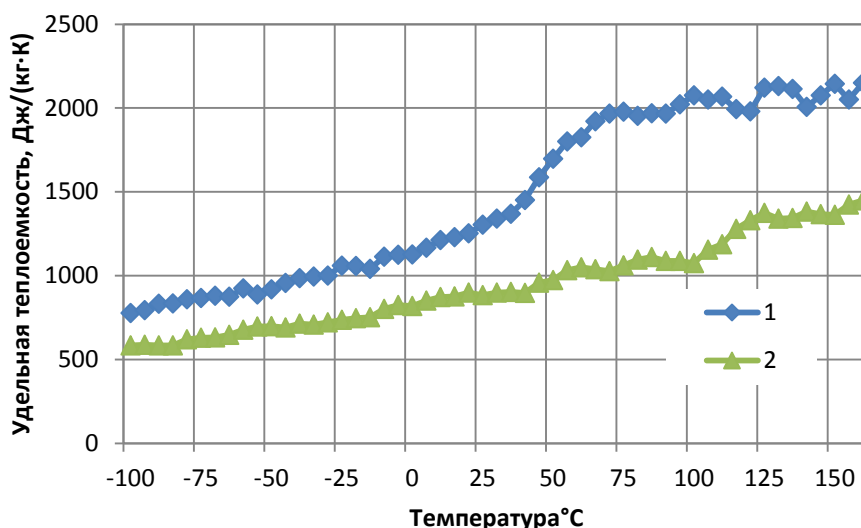


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности:
1 – ЭС ненаполненная, 2 – 60 мас.% SiC

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициента теплопроводности эпоксидного композита с разной концентрацией карбида кремния.

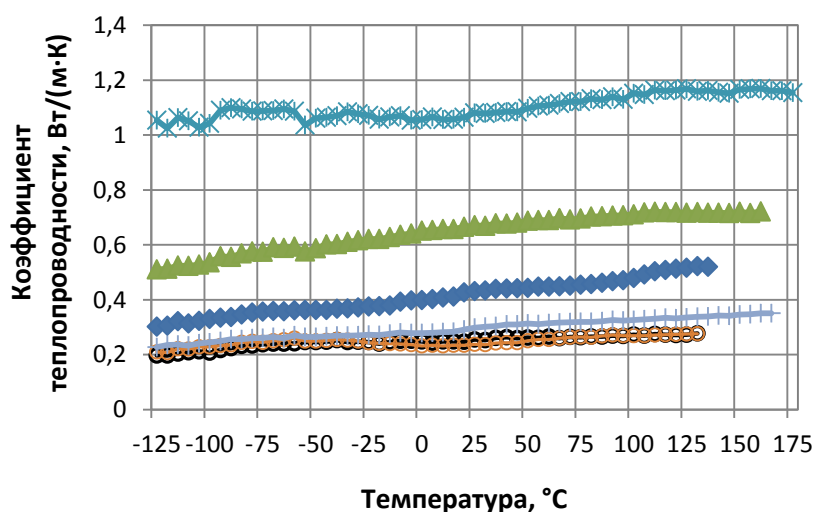


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности: 1 – ЭС ненаполненная,
2 – 5 мас.% SiC, 3 – 10 мас.% SiC, 4 – 30 мас.% SiC, 5 – 50 мас.% SiC, 6 – 60 мас.% SiC

С увеличением концентрации наполнителя теплопроводность увеличивается. Если сравнить концентрационные зависимости для термопласта на основе ПЭ и для реактопласта на основе ЭС (рис. 5), то можно отметить, что для эпоксидного композита эта зависимость нелинейная, но монотонная в отличие от ПЭ/SiC композита.

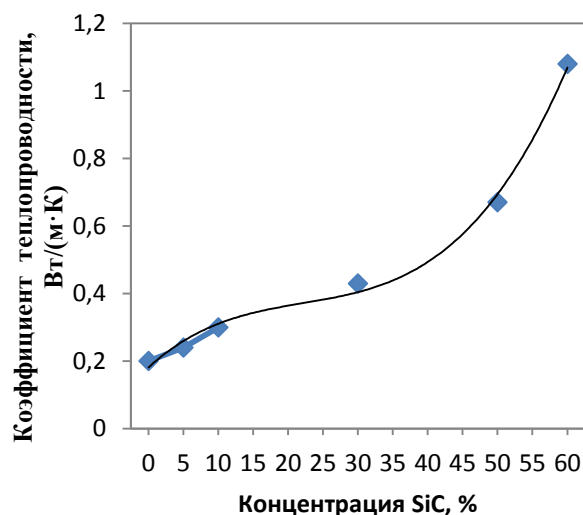


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности композита на основе ЭС от концентрации SiC при 25 °C

Различие между термопластами и реактопластами, наполненными одинаковыми наполнителями (в данном случае карбидом кремния), состоит в том, что термопласты являются частично-кристаллическими полимерами, и при введении мелкодисперсного наполнителя изменяется структура полимера. Наполнитель является зародышем новых кристаллитов. И это влияние более заметно проявляется при низкой концентрации наполнителя, когда под действием поверхности наполнителя полимер изменяет свою структуру, ориентируясь на твердой поверхности за счет межмолекулярного взаимодействия. Такое предварительное ориентирование значительно облегчает последующую кристаллизацию. Свойства композиционного материала при этом также изменяются. Кроме того, часть макромолекул после термомеханического воздействия при изготовлении наполненных термопластов химически прививаются на поверхности наноразмерных частиц [11], и дополнительная кристаллизация может начинаться с макромолекул, связанных химически с поверхностью частиц наполнителя.

В аморфных реактопластах процесс влияния дисперсного наполнителя несколько иной. Мелкодисперсный карбид кремния является наполнителем с развитой поверхностью и способен создавать полярные взаимодействия с макромолекулами полимеров, за счет чего происходит ориентирование макромолекул в аморфных областях. Как результат – повышается плотность композита, и улучшаются его свойства. Таким образом, мелкодисперсный карбид кремния является хорошим уплотнителем аморфных полимеров. При увеличении концентрации карбида кремния теплопроводность эпоксидного композита возрастает гораздо сильнее, чем для термопластов, особенно при высокой концентрации, что, по-видимому, связано с высокой степенью

химического взаимодействия между частицами наполнителя и эпоксидной смолой, а также тем, что при большой концентрации наполнителя частицы карбида кремния начинают структурироваться, выстраиваясь в параллельно уложенные, очень тонкие жгуты, равномерно распределенные в полимере. При этом коэффициент теплопроводности у эпоксидного композита, наполненного 50 мас.% карбида кремния, увеличивается в 5 раз по сравнению с ненаполненной ЭС. Для сравнения, коэффициент теплопроводности термопласта на основе ПЭ с такой же концентрацией карбида кремния увеличился всего в 1,7 раза.

При исследовании теплофизических свойств других композитов-термопластов, на основе ПА, ПЭТ и ПММА, были рассмотрены материалы только с 0 и 50 мас.% карбида кремния. Сравнение полимерных композитов на основе разных полимеров с одинаковым содержанием карбида кремния (50 мас.%) показало различное влияние одного и того же наполнителя на теплопроводность композита. На рис. 6 представлены значения коэффициента теплопроводности при 25 °С. Наибольшее увеличение теплопроводности в 5 раз достигается при 50 мас.% карбида кремния для реактопласта на основе эпоксидной смолы.

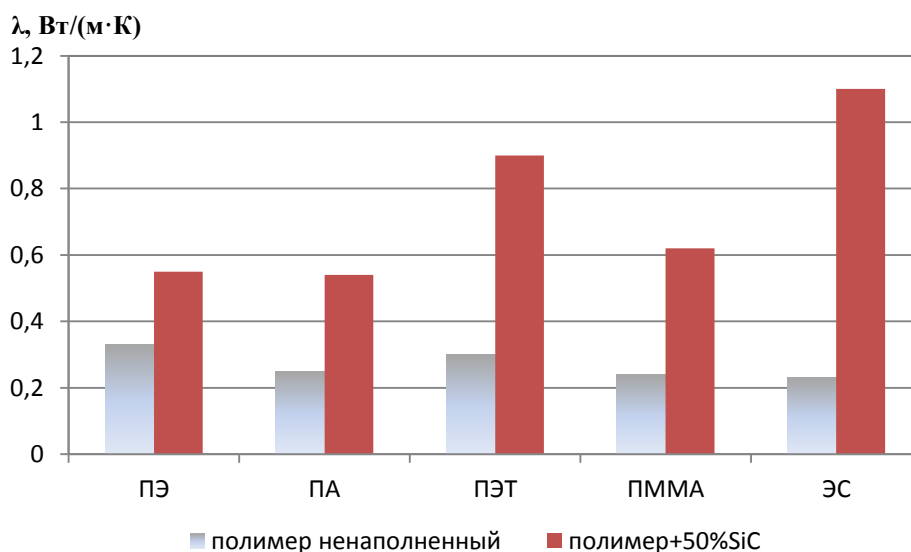


Рис. 6. Коэффициент теплопроводности полимерных композитов

Из всех исследованных термопластов наибольшее увеличение коэффициента теплопроводности наблюдается для полиэтилентерефталата. Это связано с большей энергией взаимодействия полярных фрагментов полимерной цепи ПЭТ с поверхностью частиц карбида кремния по сравнению с неполярным ПЭ. Как известно, на поверхности карбида кремния всегда присутствуют гидроксильные группы и атомарный кислород, что способствует образованию химических связей между наполнителем и полимерной матрицей. Кроме того, существенное влияние на свойства оказывает надмолекулярная структура

полимеров. Поскольку ПЭТ является частично-кристаллическим полимером, а ПММА – это аморфный полимер, то именно в силу кристаллического строения ПЭТ влияние мелкодисперсного карбида кремния на повышение теплопроводности оказывается выше, чем для ПММА.

Таким образом, получены температурные зависимости теплофизических характеристик в диапазоне от минус 125 до 175 °С, а также зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации для эпоксидных композитов и для полимерных композитов на основе полиэтилена. Сравнение полимерных композитов на основе разных полимеров с одинаковым содержанием карбида кремния (50 мас.%) показало различное влияние одного и того же наполнителя на теплопроводность композита, что связано с различием в характере взаимодействия того или иного полимера с частицами карбида кремния и влиянием их на структуру и кристаллизацию в полимерной матрице.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Дубковой В.И. и Маевской О.И. за предоставленные образцы полимерных композитов.

Список литературы:

1. Криваткин А., Сакуненко Ю. Теплорассеивающие пластмассы – вызов алюминию // Полупроводниковая техника. №1, 2010, с. 54 – 56.
2. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж, Михайлов А.А. Разработка и исследование метода получения мелкодисперсного карбида кремния в электротермическом кипящем слое // Материалы X Межд. науч.-техн. конф. «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии». Минск, 2014. С. 122 – 130.
3. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_7.html (05.04.2017).
4. <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/keramika-i-steklo/svoystva-karbida-kremniya-sic> (05.04.2017).
5. Zhou T., Wang X., Liu X., Xiong D. Improved thermal conductivity of epoxy composites using a hybrid multi-walled carbon nanotube/micro-SiC filler // Carbon. Vol. 48, 2010, pp. 1171 – 1176.
6. Zhou T, Wang X, Gu M, Xiong D. Study on mechanical, thermal and electrical characterizations of nano-SiC/Epoxy composites // Polym. J. Vol. 41, No. 1, 2009, pp. 51–57.
7. Zhou T., Wang X., Cheng P., Wang T., Xiong D., Wang X. Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and siliconcarbide microparticles // eXPRESS Polymer Letters. Vol.7, No.7, 2013, pp. 585 – 594.

8. Бондаренко А.С., Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Танаева С.А. «Автоматизация измерений теплофизических свойств материалов на приборах ИТ-λ-400 и ИТ-С-400» // Тепло- и массоперенос – 2015. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2016, с. 196 – 202.

9. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е., Курепин В.В. Теплофизические измерения. Учебное пособие. / под ред. Е.С. Платунова. СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 738 с.

10. Перлин С.М., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. – М., Химия, 1983. – 184 с.

11. Гордиенко В.П., Касперский А.В., Ковалева Г.Н. Структура и физико-механические свойства композиционных материалов на основе линейного полиэтилена и наноразмерных карбидов // Пластические массы. №9-10, 2014, с. 7 – 10.

ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ

¹к. ф.-м.н. доцент Костко А.Ф., ²к.т.н. доцент Пинчук О.А.

Университет ИТМО

191002, г. Санкт-петербург, ул. Ломоносова д. 9

¹afkostko@yahoo.com, ²oapinchuk@yandex.ru

DYNAMICS OF POLYMER CHAINS IN A MICELLAR CRYSTAL

ph.d. assoc. prof. A.F. Kostko, ph.d. assoc. prof. Pinchuk O.A.

ITMO University

191002, St. Petersburg, 9, Lomonosova str.

В фазе мицеллярного кристалла (геля) водной системы с плуроником F108 при концентрации 20 % изучена динамика полимерных цепей методом динамического рассеяния света. Две динамические моды, полученные в результате обработки данных, объясняются флуктуациями концентрации и распутыванием полимерных цепей. Амплитуда моды распутывания монотонно снижается в «твёрдом» геле между фазовой границей кристаллизации и фазовой границей, разделяющей «твёрдый» и «мягкий» гель. Это подтверждает предположение об укорочении блоков РЕО при нагревании. В области «мягкого» геля мода распутывания регистрируется, но её амплитуда остаётся на постоянном минимальном уровне. Это можно объяснить минимальным перекрыванием мицелл при их касаниях в результате тепловых флуктуаций.

Ключевые слова: мицеллярные кристаллы, полимерные цепи, температура, концентрация, давление.

The dynamics of polymer in the phase of the micellar crystal (gel) of the aquatic system with Pluronic F108 at a concentration of 20%, chains was studied by the method of dynamic light scattering. Two dynamic modes, obtained as a result of data processing, are explained by concentration fluctuations and unraveling of polymer chains. The amplitude of the unraveling mode decreases monotonically in the "solid" gel between the phase boundary of crystallization and the phase boundary separating the "hard" and "soft" gel. This confirms the assumption that the PEO blocks are shortened when heated. In the "soft" gel region, the unraveling mode is recorded, but its amplitude remains at a constant minimum level. This can be explained by the minimal overlap of micelles at their touches as a result of thermal fluctuations.

Keywords: micellar crystals, polymer chains, temperature, concentration, pressure.

Блок-сополимеры РЕО-РРО-РЕО (полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид) представляют собой семейство неионных ПАВ с вариацией длины блоков. Известно запатентованное название Poloxamers и несколько названий, связанных с торговыми марками (Pluronic, Synperonics, Proxanols). Наличие атомов кислорода обуславливает высокую растворимость в воде блоков РЕО, а блоки РРО, имеющие дополнительные метильные группы, растворяются в воде хуже. Благодаря этому полуксамеры в воде в зависимости таких параметров, как температура, давление и концентрация, образуют различные фазы. При низкой температуре цепи макромолекул полностью растворены в воде. С повышением температуры растворимость центральных блоков РРО падает быстрее, чем растворимость блоков РЕО. Принадлежащие разным полимерным цепям блоки РРО слипаются, образуя ядро мицеллы, а направленные наружу блоки РЕО образуют растворенную в воде периферийную область мицеллы. Дальнейшее повышение температуры приводит сначала к объединению мицелл в кластеры, а затем, в случае достаточно высоких концентраций, и к образованию геля, представляющего собой мицеллярный кристалл с кубической решёткой, структура которого хорошо изучена методом рассеяния нейтронов (см., например, обзор [1]). Наличие различных фаз в мицеллярной системе связано с применением полуксамеров в бытовой химии, косметике, фармацевтике, медицине, биотехнологии и других областях.

Изучению свойств различных фаз в водных растворах полуксамеров посвящены многие исследования. В значительном числе работ используется метод динамического рассеяния света. Однако, фаза мицеллярного кристалла (геля) ранее этим методом не изучалась. Одной из причин этому могла быть хорошо известная сложность измерений методом динамического рассеяния света в геле, где форма измеряемой корреляционной функции существенно меняется при пространственном смещении рассеивающего объёма, то есть проявляется неэргодичность системы. Поэтому приходится усреднять данные серии измерений, проведённых при различных положениях рассеивающего объёма. Необходимость такого усреднения приводит к существенным затратам времени.

Сравнительно недавно в работе [2] предложен изящный способ преобразования корреляционной функции, измеренной в геле, позволяющий обойтись одним измерением вместо целой серии таких измерений, что значительно упростило эксперимент. Это обстоятельство, а также обнаружение в работе [3] двух различающихся фаз в мицеллярном кристалле, а именно «твёрдого» геля и «мягкого» геля, побудило нас изучить эти фазы методом динамического рассеяния света.

В работе [3] проводились реологические измерения в водной мицеллярной системе на основе F127 и было обнаружено что область геля на фазовой

диаграмме подразделяется на две области «твёрдого» геля и «мягкого» геля с фазовым переходом между ними, причём реологические свойства геля в этих областях отличаются на порядок, а их изменение происходит в достаточно узком интервале температур. В отличие от реологических измерений, в которых регистрируется поведение системы, в которой создаётся макроскопическое сдвиговое напряжение, в методе динамического рассеяния света используется релаксация флуктуаций на микроскопической шкале порядка длины волны.

Для приготовления образца использовался плуроник F108, приобретённый в Sigma-Aldrich, имеющий молекулярный вес $M_n \sim 14\,600$. Этот блок-сополимер PEO-PPO-PEO, который имеет, в среднем, 133 звеньев в каждом блоке PEO и примерно 50 звеньев в блоке PPO, растворён в обеспыленной дистиллированной воде при температуре около 4 °С с периодическим аккуратным перемешиванием. Концентрация раствора (мицеллярной водной системы) составляет 20 %. Для измерения корреляционных функций интенсивности $g_2(t)$ рассеянного света использовался спектрометр динамического рассеяния света Photocor Complex.

Диапазон температур, в котором наблюдается фаза мицеллярного кристалла в образце, определялся сначала грубо по фазовой P - T диаграмме аналогичного образца 20 % водного раствора F108, использованного ранее в работе [4]. Затем, для более точного определения фазовых границ, использовался метод наблюдения за изменением спекла вблизи нулевого угла рассеяния, предложенный в работе [5]. Получено, что температура нижней границы фазы мицеллярного кристалла в исследованном образце равна $28,1 \pm 0,5$ °С, а температура верхней границы равна $85,5 \pm 0,7$ °С. Измерения корреляционных функций проводились в несколько более широком диапазоне 26 – 90 °С, полностью охватывающем область фазы мицеллярного кристалла. При этом регистрировалась амплитуда зависящей от времени части корреляционной функции $g_2(t)$. Вычислялось отношение C её значения к амплитуде, полученной в тестовых измерениях с практически прозрачным полистироловым латексом. Величина этого отношения оказывается меньше единицы в области фазы мицеллярного кристалла и используется в преобразовании корреляционной функции, в соответствии с методом, предложенным в работе [2]. В результате такого преобразования получается корреляционная функция без искажений, вызванных интерференционным вкладом от неподвижных рассеивателей, например, таких как границы доменов и дефекты кристаллической структуры. Преобразованная корреляционная функция используется для нахождения распределения $H(\tau)$ времён корреляции с применением широко распространённой процедуры CONTIN.

Все полученные распределения $H(\tau)$ имеют две динамические моды, быструю и медленную. В работе [4] на основе измерений, проведённых вне фазовой области мицеллярного кристалла, показано, что быстрая мода является

диффузионной и ассоциируется с релаксацией флуктуаций концентрации. Медленная динамическая мода в концентрированном растворе полимера может быть ассоциирована с распутыванием полимерных цепей, причём обе моды оказываются связанными [6,7]. На рисунке 1, в качестве примера, приведены два распределения $H(\tau)$, полученные в фазовой области мицеллярного кристалла для температур 34 °C и 60 °C и содержащие две моды, аналогичные тем, которые характерны для полимерных растворов. Оказалось также, что при фазовом переходе мицеллярная жидкость – мицеллярный кристалл, форма корреляционной функции и, соответственно, распределение $H(\tau)$ не претерпевает существенных изменений (если не принимать во внимание уменьшение амплитуды зависящей от времени части корреляционной функции).

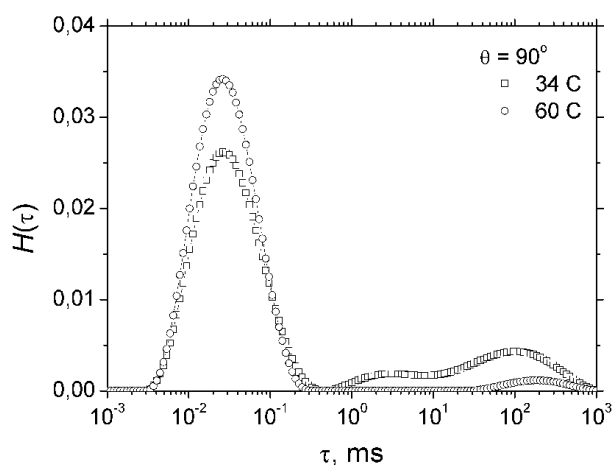


Рис. 1. Распределение $H(\tau)$ для фазовой области мицеллярного кристалла при температурах 34 °C и 60 °C

На рисунке 1 заметно, что отношение амплитуд медленной и быстрой мод существенно меняется с изменением температуры. Зависимость этого отношения от температуры показана на рисунке 2 для всей области мицеллярного кристалла.

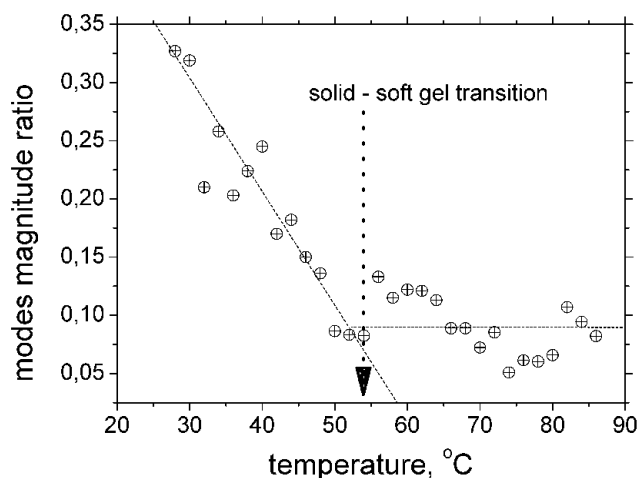


Рис. 2. Отношение амплитуд медленной и быстрой динамических мод для фазовой области мицеллярного кристалла в зависимости от температуры

На рисунке 2 заметны две области, в одной из них (ниже 54 °С) отношение амплитуд мод монотонно уменьшается с увеличением температуры, а в другой (выше 54 °С) практически не зависит от температуры, оставаясь на минимальном уровне. Такое поведение можно объяснить монотонным уменьшением размера мицеллы с нагреванием, обусловленное постепенным изменением взаимодействия концевых блоков РЕО с водой. При этом постепенно уменьшается область перекрывания и распутывания блоков РЕО. Вблизи температуры 54 °С достигается такой размер мицелл, когда их объёмная доля соответствует концентрации касания c^* , при которой объёмы соседних мицелл практически не перекрываются, зацепление цепей РЕО блоков минимально и происходит лишь в результате тепловых флуктуаций. Изменение степени запутанности цепей, принадлежащих соседним мицеллам при температуре 54 °С, соответствует фазовому переходу между «твёрдым» и «мягким» гелем, обнаруженному в реологическом эксперименте с системой F127–вода [3].

Наше исследование наглядно продемонстрировало постепенное уменьшение размера мицелл блок-сополимера РЕО-РРО-РЕО при нагревании. Показано, что типичная для жидкости диффузионная динамическая мода, обусловленная релаксацией флуктуаций концентрации, присутствует и в мицеллярном кристалле, реологические свойства которого резко отличаются от свойств мицеллярной жидкости.

Список литературы:

1. Mortensen K. PEO-related block copolymer surfactants. //Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects (2001), V. 183–185, P. 277–292.
2. Rochas C., Geissler E. Measurement of dynamic light scattering intensity in gels. //Macromolecules (2014), V. 47 (22), P. 8012–8017.
3. Liu S., Li L. Multiple Phase Transition and Scaling Law for Poly(ethylene oxide)–Poly(propylene oxide)–Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution. //ACS Appl. Mater. Interfaces (2015), V. 7, P. 2688–2697.
4. Kostko A. F., Harden J. L., McHugh M. A. Dynamic Light Scattering Study of Concentrated Triblock Copolymer Micellar Solutions under Pressure. //Macromolecules (2009), V. 42, P. 5328–5338.
5. Kloxin C. J., van Zanten J. H. High Pressure Phase Diagram of an Aqueous PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer System via Probe Diffusion Measurements. //Macromolecules (2010), V. 43 (4), P. 2084–2087.
6. Adam M., Delsanti M. Dynamical behavior of semidilute polymer solutions in a θ -solvent: quasi-elastic light scattering experiments. Macromolecules (1985), V. 18, P. 1760–1770 .

7. Kostko A. F., Anisimov M. A., Sengers J. V. Dynamics of critical fluctuations in polymer solutions. //Phys. Rev. E (2007), V. 76, P. 021804-1– 021804-14.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА

Асач А.В.¹, Исаченко Г.Н.^{1,2}, Орлов Ю.В.¹, Москвичева М.А.³

¹Университет ИТМО

191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова д. 9

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26

³ООО «Криотерм»

194044, г. Санкт-Петербург, Зеленков пер. д. 7А

¹a.asach@mail.ru

NFLUENCE OF THE GEOMETRIC FACTOR ON THE MEASUREMENT OF SPECIFIC ELECTRICAL RESISTANCE OF THE SAMPLE

Asach A.V.¹, Isachenko G.N.^{1,2}, Orlov Yu.V.¹, Moskvicheva M.A.³

¹ITMO University

191002, St. Petersburg, 9, Lomonosov str.

²Physico-Technical Institute. A.F. Ioffe RAS

194021, St. Petersburg, 26, Politehnicheskaya str.

³ООО "Kriothersm"

194044, St. Petersburg, 7A, Zelenkov per.

В данной статье разработана математическая модель установки для измерения удельного электрического сопротивления материалов двухзондовым методом. Смоделированы случаи несоосного расположения токовых контактов и превышения геометрических размеров образца. Рассчитаны погрешности измерений в каждом из рассмотренных случаев. Также рассмотрен случай измерения удельного электрического сопротивления в образце, имеющем форму диска и рассчитан коэффициент, позволяющий пересчитать измеренное значение сопротивления с допустимой степенью погрешности.

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление, математическая модель, двухзондовый метод.

In this paper has been developed a mathematical model of setup for measuring the materials electric resistance by a 2-terminal method. There were simulated the cases of electrodes misalignment and the sample geometric dimensions excess. There were calculated relative tolerances for each considered cases. We also considered the case of measuring the material electric resistance in a disk-shaped sample and calculated the coefficient that allows us to recalculate measured electric resistance value with the permissible relative tolerance.

Keywords: electric resistance, mathematical model, 2-terminal method.

Введение

При изучении новых материалов необходимо корректно характеризовать их свойства посредством лабораторного инструментария. Экспериментальное определение любого физического параметра сопряжено с ошибкой измерения, причина которой может заключаться как в конструкции самой измерительной установки, так и в особенностях исследуемого образца. Если важной сравнительной характеристикой материала выступает некий интегральный параметр, то он будет содержать в себе перемноженные погрешности измерения каждого из множителей, входящих в него. Так для термоэлектрической добротности ZT это будут коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности.

Чтобы минимизировать погрешность измерения одного параметра, производители накладывают различные ограничения на геометрические размеры исследуемых образцов. Для определения тепловых и электрических потоков требуется образец правильной геометрической формы с оптимальным соотношением сторон. В результате, чтобы достоверно определить параметр ZT , необходимо использовать как минимум три образца различной формы: параллелепипед или цилиндр определенных размеров для измерения электропроводности и коэффициента термоэдс, плоский диск диаметром 12.7 мм для измерения температуропроводности и диск диаметром 4 мм для измерения удельной теплоемкости. Образцы для таких измерений вырезаются из различных участков слитка или кристалла. При флуктуации состава или концентрации легирующей примеси полученные интегральные характеристики материала будут далеки от реальных. Для минимизации таких ошибок компания Linseis предложила на рынке установку для измерения электропроводности и термоэдс на образцах круглой формы, которые устанавливаются в установку для измерения температуропроводности этой же фирмы.

В этой работе будут оценены величины ошибок возникающие при измерении электропроводности образцов с габаритами, выходящими за пределы рекомендуемых производителями измерительного оборудования, а также искажения, обусловленные неидеальной геометрической формой образца.

Описание математической модели

Измерение удельного электрического сопротивления может проводиться различными методами [1], однако, самые популярные методы сводятся к определению разности электрических потенциалов в двух точках образца при известном значении протекающего тока. Так на установке фирмы Linseis LSR-3 (Германия) измеряется значение разности потенциалов при заданном

значении тока, проходящего через образец. Удельное электрическое сопротивление рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{U \cdot a \cdot b}{I \cdot l} \quad (1)$$

где a , b – стороны прямоугольного образца, l – расстояние между измерителями потенциала.

Размеры сторон образца не должны превышать размеры токовых контактов и лежать в пределах 4 мм для образца прямоугольного сечения и 4 мм в диаметре для образцов круглого сечения. Если габаритные размеры образца будут отличаться от заданных в инструкции, тогда погрешность измерений будет больше заявленной для установки. Необходимо учитывать и тот факт, что токовые контакты могут быть сдвинуты друг относительно друга, что также может влиять на результат измерений.

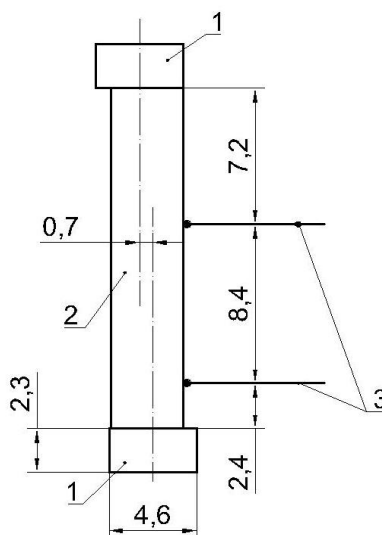


Рис. 1. Моделируемая схема измерительной установки (все размеры указаны в миллиметрах). 1 – токовые контакты (толщина 4.6 мм), 2 – исследуемый образец, 3 – зонды измерения электрического потенциала

Для определения величины погрешности была создана трехмерная математическая модель, описывающая процесс измерения удельного сопротивления. Моделирование методом конечных элементов проводилось в программной среде Comsol Multiphysics [2] с предустановленным модулем AC/DC. Данный модуль позволяет с высокой точностью рассчитать поля плотности тока и электрического потенциала в исследуемой модели. Основные геометрические размеры моделируемой установки представлены на рисунке 1. Токовые контакты 1 выполнены из никеля в форме двух параллелепипедов с размерами 4.6x4.6x2.3 мм и смещены относительно друг друга на 0.7 мм. Между контактами зажимается исследуемый образец 2. С одной из сторон к исследуемому образцу прижимаются зонды 3 для измерения величины

электрического потенциала. Расстояние между зондами – 8.4 мм. Расстояние от нижнего зонда до токового контакта – 2.4 мм. В качестве граничных условий были приняты значение нулевого электрического потенциала на нижней поверхности нижнего токового контакта и ток в 50 мА, проходящий через верхний токовый контакт.

Расчет величины удельного электрического сопротивления проводился по формуле (1), после определялся коэффициент электропроводности σ материала, как величина обратная удельному электрическому сопротивлению. Коэффициент электропроводности сравнивался с исходным значением, заданным для материала в процессе моделирования и определялось значение относительной погрешности измерений.

Образцы прямоугольного сечения

Оценка эффективности модели проверялась на образце квадратного сечения с размерами 4x4x18 мм (рис. 2(a)). Эти размеры соответствуют инструкции по эксплуатации измерительной установки, и погрешность такой модели должна быть соизмерима с допустимой погрешностью расчета (10^{-6}). Позиции 1 и 2 на рисунке 2(a) обозначают места съема электрического потенциала для расчета величины сопротивления. На рисунках 2(b) и 2(c) представлены образцы, у которых размер одной из сторон вдвое превышает допустимый предел. При такой геометрии справедливо рассматривать два различных способа установки образца между токовыми контактами. В первом случае короткая сторона образца устанавливается вплотную к токовому контакту (рис. 2(b)), во втором случае токовые контакты расположены по центру образца (рис. 2(c)). Точки 1-6 соответствуют возможным местам расположения зондов для измерения электрического потенциала. Расчет сопротивления проводился для пар точек 1-2, 3-4 и 5-6. Рисунки 2(d) – 2(f) демонстрируют случаи полного несоответствия геометрических размеров образца рекомендуемым в описании. Для такой геометрии расположение токовых контактов относительно образца может быть угловым (рис. 2(d)), центральным (рис. 2(e)) или на середине одной из сторон (рис. 2(e)). Расчет удельного электрического сопротивления аналогичен предыдущим.

Результаты моделирования и последующих расчетов приведены в таблице 1. В качестве образца был выбран материал с коэффициентом электропроводности 770 См/см. Как и предполагалось на образце квадратного сечения со стороной 4 мм относительная погрешность сопоставима с погрешностью расчета и составляет 0,0003 %. Образец прямоугольного сечения допустимо измерять на данной установке при условии подведения токовых контактов к середине верхней и нижней сторон. Наибольшей точности можно добиться, снимая показания потенциалов с меньшей стороны (точки 1-2 рисунка 2(c)). Для образца квадратного сечения с размером стороны, превышающим установленные производителем ограничения, проводить

измерения следует при установке токовых контактов по центру верхней и нижней сторон. Для вышеперечисленных расположений образца моделирование показывает относительную погрешность не более одного процента, что ниже заявленной погрешности измерительной установки.

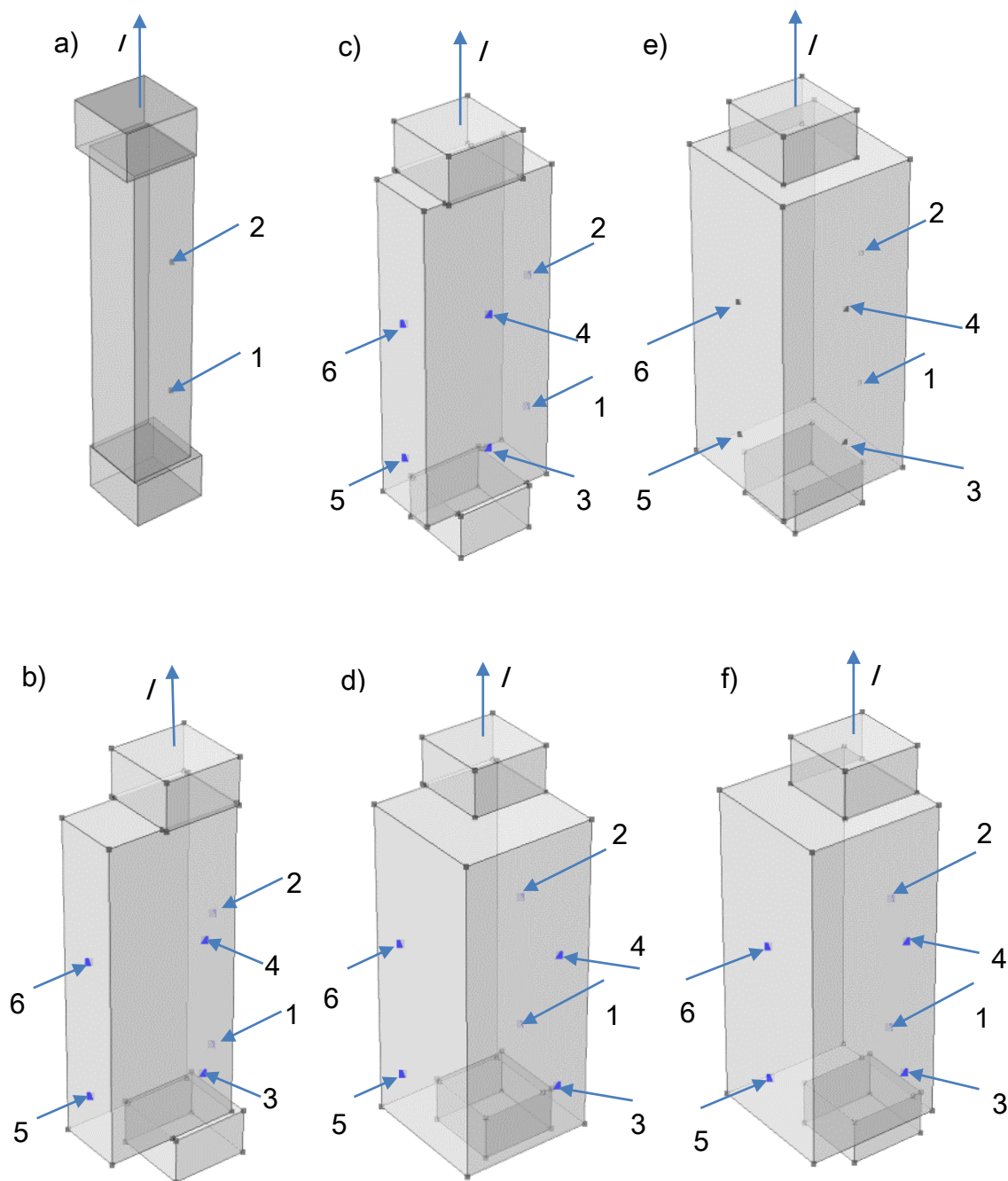


Рис. 2. Трехмерная модель расположения исследуемого образца прямоугольного сечения между токовыми контактами. а – образец 4х4х18 мм; б, с – образец 4х8х18 мм; д, е, ф – образец 8х8х18 мм. I – направление тока через образец, 1-6 месторасположение измерительных зондов

Таблица 1.

Рассчитанные значения коэффициента электропроводности и относительной погрешности при $\sigma_0 = 770 \text{ См/см}$ для образцов прямоугольного сечения

рисунок	геометрические размеры бразца, мм		точки измерений	U, В	ρ , мОм* мм	σ , См/см	относительн ая погрешност ь
	a	b					
2(a)	4	4	1-2	0.340 91	12.987 05	769.9979	2.7×10^{-6}
2(b)	4	8	1-2	0.180 77	13.773 10	726.0527	0.06053
			3-4	0.177 82	13.548 42	738.0935	0.04323
			5-6	0.157 21	11.977 68	834.8865	0.07772
2(c)	4	8	1-2	0.170 03	12.954 74	771.9181	0.00249
			3-4	0.172 06	13.109 33	762.8153	0.00942
			5-6	0.167 46	12.758 78	783.7739	0.01757
2(d)	8	8	1-2	0.096 44	14.696 23	680.4467	0.13161
			3-4	0.079 75	12.152 08	822.9046	0.06429
			5-6	0.080 84	12.318 93	811.7586	0.05144
2(e)	8	8	1-2	0.085 81	13.075 20	764.8067	0.00679
			3-4	0.085 01	12.954 06	771.9589	0.00254
			5-6	0.084 28	12.841 90	778.7007	0.01117
2(f)	8	8	1-2	0.092 24	14.054 86	711.4978	0.08222
			3-4	0.087 83	13.383 77	747.1735	0.03055
			5-6	0.078 29	11.930 06	838.2190	0.08139

Образцы в форме диска

Вторым возможным вариантом геометрической формы образца может быть диск толщиной в несколько миллиметров. Такая форма представляет наибольший практический интерес, так как используется для определения коэффициента теплопроводности и теплоемкости в методе лазерной вспышки

[3]. Изучение возможности определения коэффициента электропроводности в образце такой геометрии уже проводились ранее [4]. На основе этих исследований была разработана новая форма токового контакта и определена формула расчета поправочного коэффициента для вычисления истинного значения удельного электрического сопротивления

$$\frac{GCF(D, s)}{t} = \frac{1 + A_1 \ln D + A_2 \ln s}{A_3 + A_4 \ln D + A_5 \ln s} \quad (2)$$

где D – диаметр образца, t – толщина образца, s – расстояние между зондами, A_1 - A_5 – безразмерные коэффициенты.

Зная величину тока I , протекающего через образец и значение разности потенциалов U между измерительными зондами можно определить удельное сопротивление по формуле $\rho = \frac{U}{I} \cdot GCF$. Расчет поправочного коэффициента удобнее вести относительно толщины образца. В этом случае их отношение получается безразмерной величиной.

Безразмерные коэффициенты A_1 - A_5 будут зависеть от формы токовых контактов. Для параллелепипеда они будут равны $A_1 = 0.7403$, $A_2 = -1.0,390$, $A_3 = 1.1228$, $A_4 = -0.2955$, $A_5 = 0.1622$ [4]. Однако, чем меньше будет диаметр образца и больше расстояние между зондами, тем больше будет погрешность при расчете удельного сопротивления. На основе представленных данных была создана трехмерная математическая модель (рис. 3(а)) для проверки возможности использования данной теории при измерении образцов в форме диска.

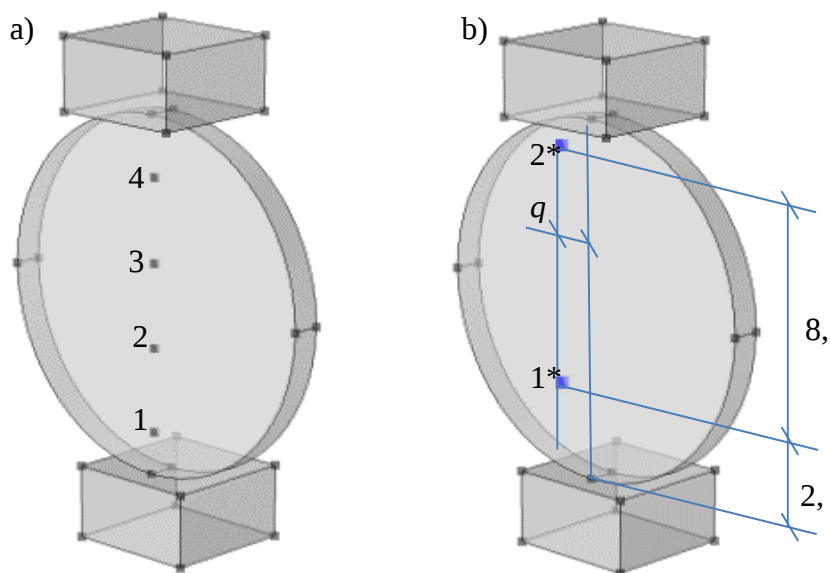


Рис. 3. Трехмерная модель расположения исследуемого образца в форме диска между токовыми контактами (размеры указаны в миллиметрах). а – проверочная модель; б – уточненная модель. 1-4 и 1*,2* месторасположение измерительных зондов; q – возможное смещение зондов

Образец дисковой формы диаметром $D = 12.7$ мм и толщиной $t = 1$ мм зажат между токовыми контактами. Материал образца обладает постоянным коэффициентом электропроводности 770 См/см. Ток, пропускаемый через образец – 50 мА, нижняя поверхность нижнего токового контакта заземлена. Точки 1-4 расположены на равном расстоянии друг от друга, симметрично горизонтальной оси образца непосредственно над местом соприкосновения электрического контакта с образцом. Расстояние между соседними точками – 3 мм.

По результатам моделирования были определены разности электрических потенциалов между точками, рассчитан коэффициент электропроводности материала образца и определена относительная погрешность его измерения. Данные расчетов приведены в таблице 2 (поз.1-6). На основании результатов модельного эксперимента можно сделать вывод о том, что на качество измеряемой величины влияет не только расстояние между измерительными зондами, но и их расположение относительно горизонтальной оси измеряемого образца.

Таблица 2.

Рассчитанные значения коэффициента электропроводности и относительной погрешности при $\sigma_0 = 770$ См/см для образца дисковой формы.

1-6 - без корректировок безразмерных коэффициентов A_1 - A_5 , 7-9 – коэффициент $A_3 = 1.099$

точки измерений	q , мм	s , мм	U , мВ	R , мОм	GCF , мм	ρ , мОм*мм	σ , См/см	относительная погрешность
1-2	0	3	0.26614	5.3228	3.259399	17.34913	576.3979	0.3359
1-3	0	6	0.46514	9.3028	1.579252	14.69147	680.6673	0.1312
1-4	0	9	0.73124	14.6248	0.840069	12.28554	813.9455	0.0540
2-3	0	3	0.19900	3.9800	3.259399	12.97241	770.867	0.0011
2-4	0	6	0.46510	9.3020	1.579252	14.69020	680.7258	0.1311
3-4	0	3	0.26610	5.3220	3.259399	17.34652	576.4845	0.3357
1*-2*	0	8.4	0.7097	14.194	0.967048	13.72629	728.5692	0.05692
1*-2*	0.5	8.4	0.7007	14.014	0.967048	13.55222	737.8867	0.04352
1*-2*	1	8.4	0.6578	13.156	0.967048	12.72249	786.0097	0.02037

В реальной установке расстояние между зондами и расстояние между нижним зондом и токовым контактом строго фиксировано (рис. 1). Также в процессе установки образца на плоскую поверхность токового контакта возможно смещение измерительных зондов в сторону от вертикальной оси, что приведет к появлению погрешности. Данные геометрические особенности возможно учесть при помощи корректировки безразмерных коэффициентов A_1 - A_5 . В связи с этим было проведено повторное моделирование эксперимента

с учетом указанных дополнений (рис. 3(b)). Основной целью ставилась задача корректировки безразмерных коэффициентов A_1 - A_5 с учетом возможного смещения образца. Результаты моделирования представлены в таблице 2 (поз.7-9).

В процессе расчета коэффициента электропроводности безразмерный коэффициент A_3 был принят равным 1.099. Остальные коэффициенты остались без изменений. Это позволило добиться значения относительной погрешности измерений менее 5% для случая смещения измерительных зондов (табл. 2, поз. 8,9). Также в процессе моделирования рассматривались случаи влияния толщины диска на погрешность измерений. Было выявлено, что различия по толщине не вносят существенный вклад в результирующее значение коэффициента электропроводности, поэтому в данной статье влияние толщины образца на погрешность измерений не учитывалось.

Для оценки возможности использования данного метода на установке LSR-3 фирмы Linseis предыдущей модели [5] было проведено измерение удельного электрического сопротивления твердого раствора $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ легированного галлием. Образец имел форму диска диаметром 12.7 мм и толщиной 1.69 мм. Измерения по описанной выше методике дают значение $\sigma = 739.3$ См/см. Согласно результатам измерений на образце этого состава правильной формы данный материал имеет удельную электропроводность при комнатной температуре равную $\sigma = 714$ См/см. Таким образом относительная погрешность измерений составляет 3.4%, что позволяет утверждать, что приведенная методика может с достаточной точностью определять значения удельного электрического сопротивления и коэффициента электропроводности на образцах, имеющих форму диска. Такой способ пересчета результатов измерений требует большего количества экспериментальных данных, для более широкой оценки его ограничений и возможностей. В том числе и для случаев измерения удельного электрического сопротивления в широком интервале температур.

Заключение

Таким образом в данной работе было рассмотрено влияние геометрического фактора на измерение электропроводности двухзондовым методом. Была построена математическая модель этого метода и на ее основе рассчитаны относительные погрешности измерений для случаев превышения геометрических размеров образца. Было показано, что при определенном расположении образца между токовыми контактами величина относительной погрешности измерений не будет превышать значения в 2%.

Также была рассмотрена модель измерения двухзондовым методом образца дисковой формы. Рассчитана величина поправочного коэффициента для такого метода измерений и показано, что с учетом этого коэффициента погрешность в измерениях на реальных образцах может не превышать 3,5%.

Список литературы:

1. Анатычук Л. И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1979. – 768 с.
2. Zimmerman, William BJ. Multiphysics modeling with finite element methods. Vol. 18. World Scientific Publishing Co Inc, 2006.
3. Min S., Blumm J., Lindemann A. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties //Thermochimica Acta. – 2007. – Т. 455. – №. 1. – С. 46-49.
4. J. de Boek, K. Zabrocki, J. Frohring and E. Müller, Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples, Review of Scientific Instruments 85, 075104 (2014);
5. Новотельнова А.В., Асач А.В., Лаборатория исследования свойств термоэлектрических материалов // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. Материалы VI международной научно-технической конференции. - Санкт-Петербург: НИУ ИТМО; ИХБТ, 2013. - С. 206-208.

МЕТОД ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПЕРЕНОСА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ПРОВОЛОЧНОГО ЗОНДА

Лукьянов К.В., к.ф.-м.н. Старостин А.А.¹, Скрипов П.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена д. 107а

¹astar2006@mail.ru

METHOD OF ESTIMATION OF CHANGES IN THE HEAT TRANSFER COEFFICIENT AT PULSED WELDING OF THE WIRE PROBE

Lukyanov K.V., ph.d. Starostin A.A.¹, Skripov P.V.

FGBUN Institute of Thermophysics UB RAS

620016, Ekaterinburg, 107a, Amundsen str

Представлен метод импульсно-теплового контроля с помощью проволочного зонда, погруженного в исследуемую жидкость. Показано, что рост содержания летучих примесей уменьшает термоустойчивость жидкости. Разработано устройство автоматического импульсно-теплового контроля. Проведены испытания на гексадекане при его обводнении из паровой фазы.

Ключевые слова: термоустойчивость, импульсно-тепловой контроль, теплоперенос, тепловое сопротивление.

Here is presented a method of pulse-thermal control using a wire probe immersed in the liquid under investigation. It is shown that the increase in the content of volatile impurities reduces the thermal stability of the liquid. The device of automatic pulse-thermal control is developed. Tests were carried out on hexadecane when it was watered from the vapor phase.

Keywords: thermal stability, pulse-thermal control, heat transfer, thermal resistance.

Введение

Процессы импульсного тепловыделения в жидкостях характерны для современной техники [1-3]. Применительно к углеводородам быстрый локальный нагрев можно наблюдать в узлах трения с масляной смазкой, в циклах приготовления и горения топлива в двигателях и реактивных установках и других технологических установках. Как правило, в реальных процессах углеводороды представляют собой многокомпонентную смесь. Один из вездесущих и беспокоящих технологов компонентов смеси – это вода и ее пар. Известны многочисленные исследования о влиянии примесей воды на свойства

масел и топлив, а через них и на эффективность и долговечность оборудования. Известно, что вода, обладая аномально высокими значениями теплофизических свойств, способна даже в малых концентрациях существенно изменить термодинамику рабочих процессов в тепловых машинах. В этой связи, ее допустимое содержание в рабочих телах закреплено в международных и национальных стандартах. Несмотря на усилия технологов по очистке масел и топлив, наличие следов воды в углеводородах практически неустранимо. Нередко считают, что в малых концентрациях (на уровне 0.01 %) вода уже не оказывает существенного влияния, в том числе, на процессы теплообмена. Вместе с тем известно, что тепловыделение в растворах может сопровождаться явлениями фазового разделения компонентов с изменением интенсивности теплопереноса в системе [4].

Метод импульсного нагрева

Настоящая работа посвящена разработке методики исследования характерных черт поведения слабых растворов воды в предельных углеводородах в условиях мощного локального нагрева. Основная задача состояла в выяснении влияния примеси влаги на интенсивность нестационарного теплопереноса в широком интервале температур выше температуры нормального кипения компонентов. В данной работе данная методика была опробована на гексадекане. Влагосодержание изменялось от 5 до 35 ppm. Добавки влаги вводились из паровой фазы через свободную поверхность жидкости и контролировались методом Карла Фишера.

В целом, методы импульсного нагрева зонда отличаются повышенной чувствительностью к малым изменениям свойств тонкого слоя изучаемого вещества, прилегающего к зонду [5]. Эти изменения проявляют себя в возмущении хода временных зависимостей среднеинтегральной температуры зонда и плотности теплового потока через поверхность зонда, сопровождающем изменение параметра опыта, нашем случае, содержание влаги в образце. В опытах был применен относительный вариант метода управляемого нагрева проволочного зонда в режиме постоянного тока. Наибольшую чувствительность при ее решении обеспечило применение именно генератора постоянного тока. Дополнительным преимуществом такого подхода явился квазилинейный характер роста температуры зонда в веществе.

Основой метода было принято использовать импульсный нагрев проволочного зонда – термометра сопротивления, погруженного в изучаемое вещество [5]. Зонд изготавливался из платиновой проволоки диаметром 20 мкм. Его длина, в зависимости от задачи, составляла от 5 до 15 мм. В состав модуля зонда входил датчик температуры в объеме жидкости. Это значение использовалось для вычисления температуры импульсно нагреваемого зонда по измеренной зависимости его сопротивления от времени. Калибровка зонда осуществлялась на веществах с известными свойствами, как было описано

ранее [6]. Непосредственно измеряемыми в опыте величинами служили падения напряжения на зонде и на «токоизмерительном» резисторе как функции времени. По этим данным проводился расчет среднеинтегральной температуры зонда и плотности теплового потока через его поверхность для любого момента времени. Параметрами данных опытах служили средняя скорость нагрева, характерная температура зонда в конце импульса и количество влаги в образце. Область изменения температуры была ограничена сверху значением температуры спонтанного вскипания T^* вещества. Эта температура служит индивидуальным параметром вещества при заданных параметрах опыта. Значение T^* зависит, наряду с зависимостью от давления, от скорости нагрева в области температур, превышающих значение $T_s(p)$. Скорость нагрева зонда составляла от $2 \cdot 10^4$ до 10^3 К/с.

Интенсивность теплопереноса в системе можно характеризовать мгновенными значениями теплофизических характеристик процесса, в частности, теплового сопротивления вещества при заданном тепловыделении или обратной ему величины – коэффициента теплопереноса. Чем выше располагается кривая нагрева при заданном тепловыделении, тем ниже значение коэффициента теплопереноса. Обсуждение результатов опытов построено на сопоставлении мгновенных значений коэффициента теплопереноса в близких температурных режимах нагрева исследуемых образцов.

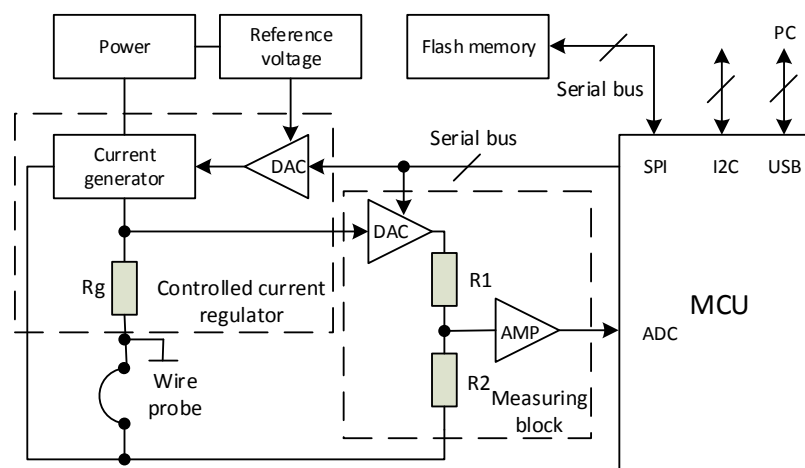


Рис. 1. Принципиальная схема прибора

Для реализации данного подхода было разработано устройство, структурная схема которого показана на рис. 1. Работа устройства управляется микроконтроллером. Блок MCU выполняет нагрев зонда импульсом тока и одновременно измеряет его температуру. Величины токов нагрева настраиваются под свойства измеряемого образца жидкости. Эта функция реализуется блоком controlled current regulator, который получает от MCU

заданную в цифровом виде величину тока и стабилизирует ее во время импульса. Измерение «мгновенной» температуры зонда во время импульсов нагрева осуществляется блоком measuring block. С помощью цифро-аналогового преобразователя DAC блоком measuring block производится настройка мостовой схемы на заданный участок температурного диапазона измерений. Блок measuring block преобразует падение напряжения на зонде в сигнал, поступающий в преобразователь ADC блока MCU. Эти данные пересчитываются в кривую изменения сопротивления зонда, связанного с его средней температурой. Температурные кривые, полученные в результате, сохраняются в блоке flash memory и отправляются в компьютер PC через интерфейс USB. По полученным кривым можно судить об изменениях мощности нагрева зонда и его температуры при изменении количества примеси в исследуемой жидкости.

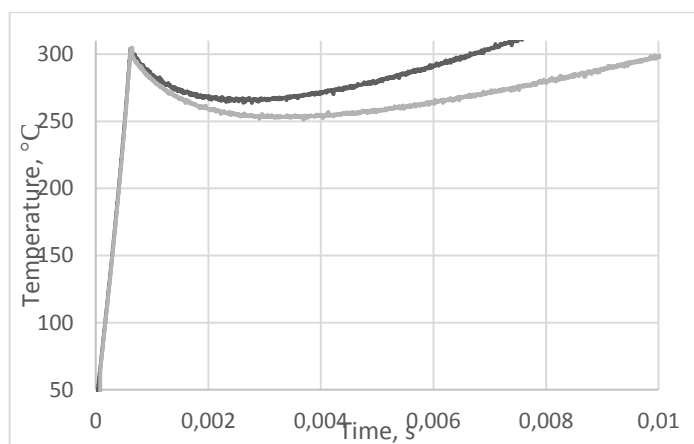


Рис. 2. Двухимпульсный нагрев зонда, погруженного в осушенный (черная линия) и увлажненный (серая линия) гексадекан

Метод основывается на двухимпульсном нагреве зонда, рис.2. Первый участок нагрева: импульс постоянного тока быстро нагревает до заданной температуры T_1 (время нагрева < 1 мс). Второй участок нагрева: постоянный ток меньшего значения по сравнению с первым участком нагревает зонд повторно до заданной температуры T_1 (время нагрева ~ 10 мс). Релаксационные процессы наблюдаются только на втором участке нагрева, поэтому последующие рисунки будут описывать только второй участок нагрева, поскольку на первом участке нагрева характер поведения температуры зонда практически одинаков вне зависимости от влагосодержания образцов.

Результаты

В опытах по импульсному нагреву проволоочного зонда в веществе обнаружен сильный эффект, обусловленный присутствием в веществе микроколичества влаги. Формально, введение добавки влаги в вещество дает результат, эквивалентный уменьшению тока в цепи зонда. На основе этого вывода и с учетом возможности программирования тока в цепи зонда была

развита компенсационная методика, подобная методике дифференциальной калориметрии. Методика позволяет осуществить количественную оценку влияния влаги на интенсивность теплопереноса путем минимизации различий в ходе кривых нагрева обсуждаемых образцов. Влияние влаги на интенсивность теплопереноса в разных образцах будем оценивать путем сравнения тепловых потоков через поверхность зонда для этих образцов. Поскольку метод позволяет точно задавать ток I на обоих участках нагрева, то изменение мощности нагрева от времени $W(t)$ можем определить по сопротивлению зонда $R(t)$. Считая концевые потери незначительными, можем сделать оценку теплового потока $Q(t)$ по разности «джоулевой» мощности нагрева $W(t)$ и мощности, расходуемой на нагрев материала зонда $W_{pr}(t)$:

$$Q(t) = W(t) - W_{pr}(t) = I^2 R(t) - C_{pr}(dT(t)/dt),$$

где C_{pr} – теплоемкость материала зонда, $(dT(t)/dt)$ – скорость изменения средней температуры зонда. С учетом величин площади поверхности проволоки ΔS и температурного напора $\Delta T(t)$ можем оценить среднюю плотность теплового потока $q(t) = Q(t)/\Delta S$ и мгновенный коэффициент теплопереноса $K_T(t) = q(t)/\Delta T(t)$. Для сравнительного анализа определялось отношение соответствующих значений коэффициента теплопереноса обводненного и исходного образцов в заданных температурно-временных условиях.

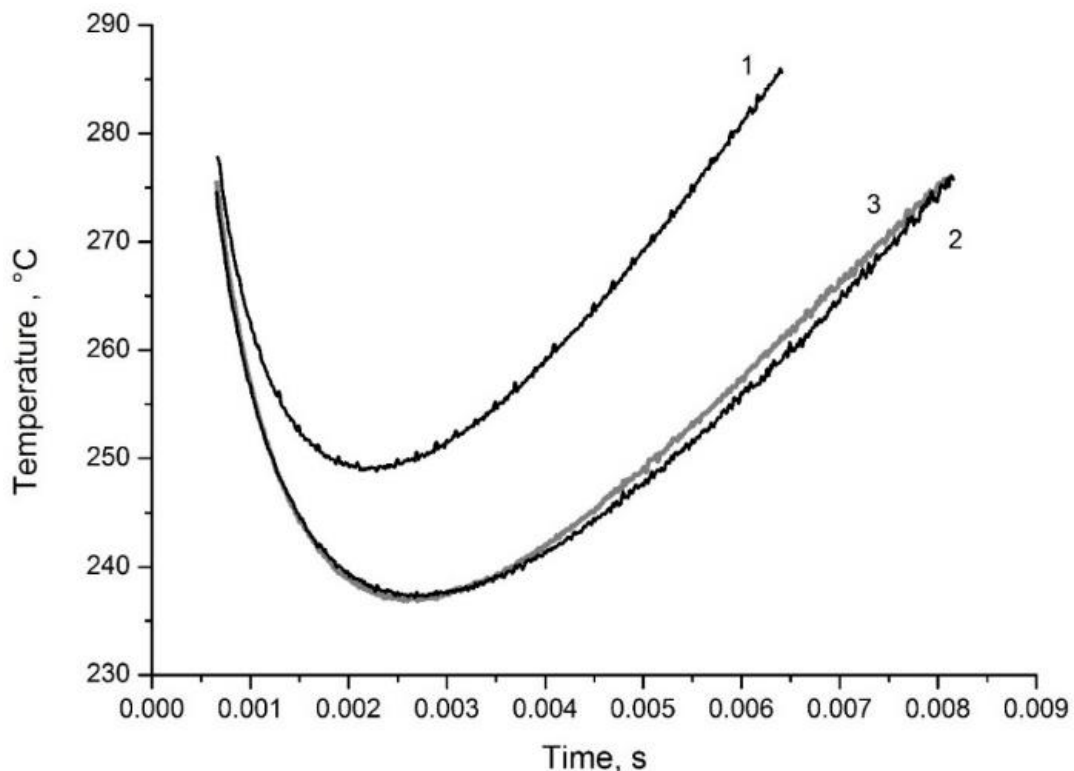


Рис. 3. Пример компенсационного нагрева при $T_1=275$ °С. Линия 1 и 3 осушенный и увлажненный гексадекан соответственно с током на втором участке нагрева $I=0.619$ А, линия 2 осушенный гексадекан с током на втором участке нагрева $I=0.589$ А.

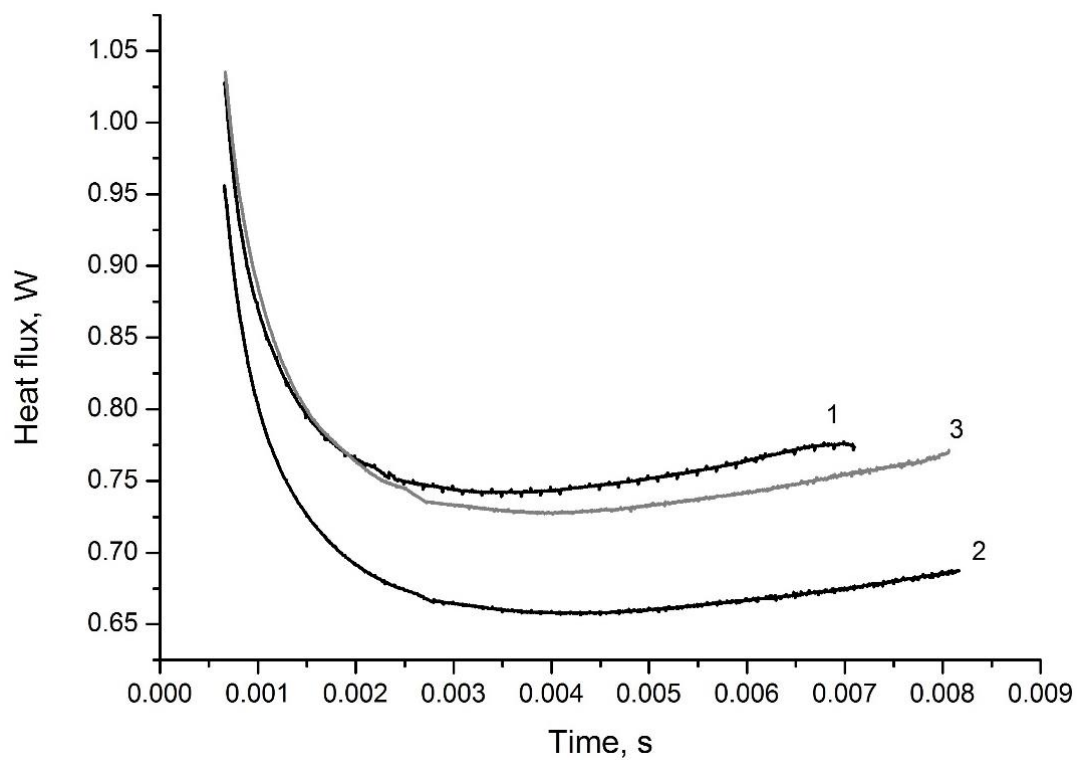


Рис. 4. Изменение теплового потока с поверхности зонда в среду от времени. Линия 1 и 3 осушенный и увлажненный гексадекан соответственно. Линия 2 скомпенсированный осушенный гексадекан.

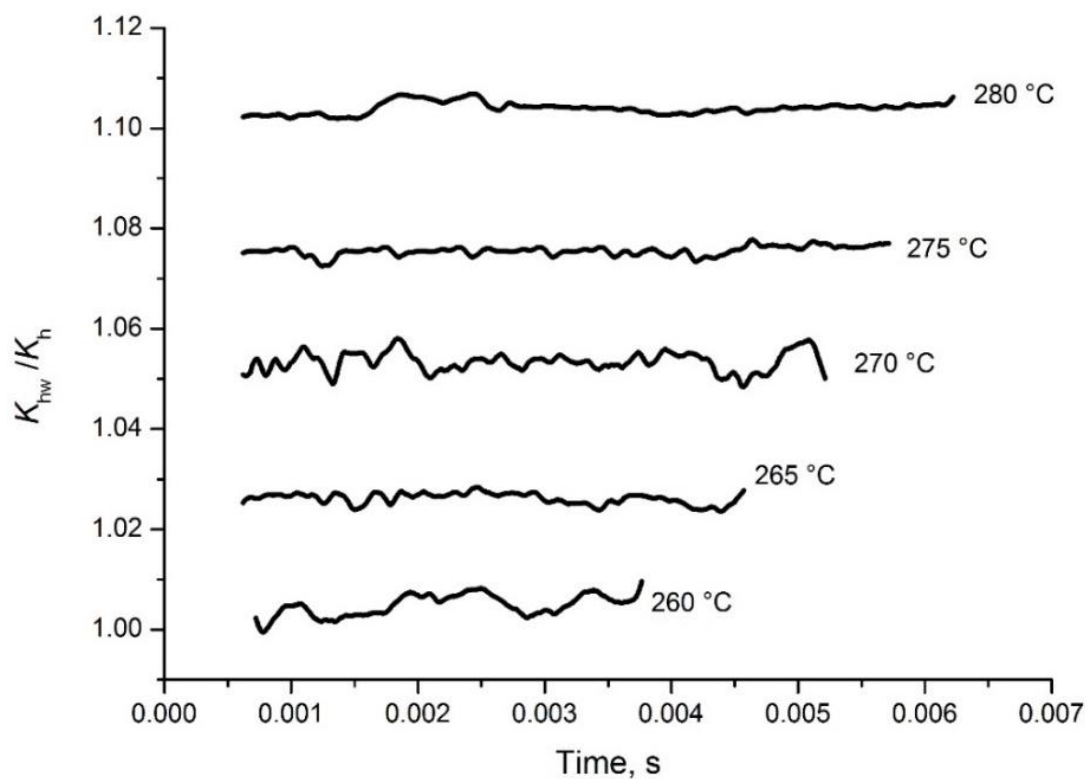


Рис. 5. Отношение тепловых потоков с поверхности зонда влажного и сухого образцов в близких температурно-временных режимах

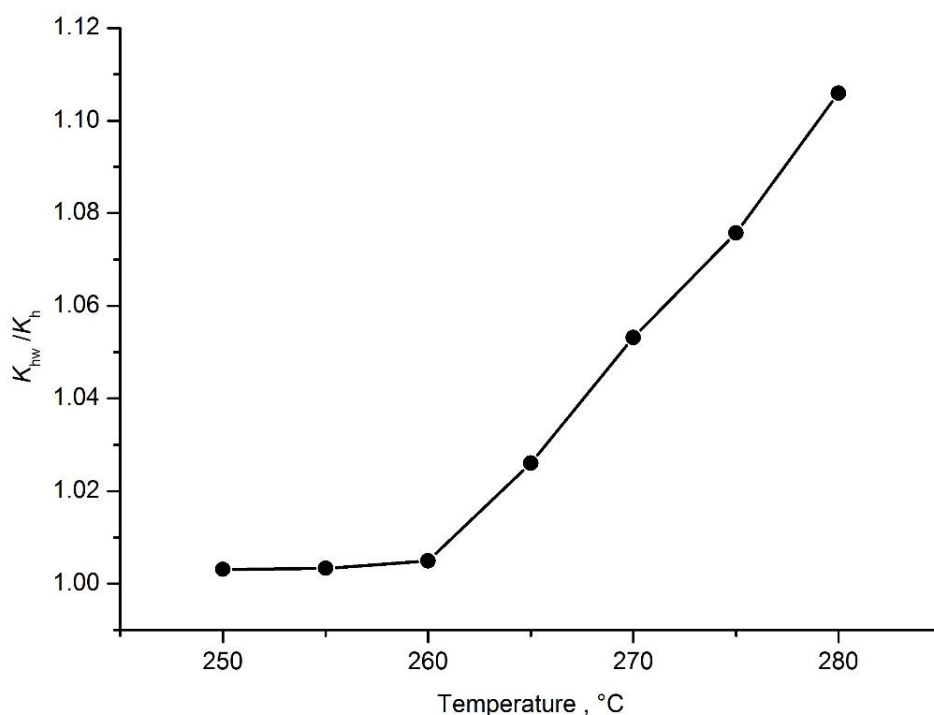


Рис. 6. Относительное среднее приращение коэффициента теплопереноса влажного гексадекана по отношению к сухому в зависимости от значения температуры T_1 .

В качестве примера на рис. 3 представлены кривые нагрева зонда в режиме постоянного тока для образцов обоих типов (кривые 1 и 2 на рис. 3). Образцом служил гексадекан, характерная температура составляла $T_1 = 275^\circ\text{C}$. Далее, изменением тока в опытах с исходным образцом был осуществлен тепловой режим, нивелирующий различия в ходе кривых нагрева зонда в образцах обоих типов, см. кривые 2 и 3 на рис. 3. На основе полученных данных сделан расчет тепловых потоков через поверхность зонда в обычном и компенсационном режимах нагрева (рис. 4) и сопоставление значений коэффициента теплопереноса в образцах обоих типов (рис. 5). Примечательно в этом случае, что отношение мгновенных значений теплового потока для образцов с примесью и без примеси, претерпевающих значительное изменение в ходе второго импульса (рис. 4), практически не зависит от времени (рис. 5). Это обстоятельство дает основу для сопоставления интенсивности теплопереноса в предложенной методике. Из рис. 5 следует, что при $T_1 = 260^\circ\text{C}$ значения тепловых потоков и коэффициентов теплопереноса практически совпадают (их отношение для обсуждаемых образцов приблизительно равно единице на всем временном интервале), однако с ростом T_1 их отношение быстро увеличивается и достигает 11% вблизи температуры вскипания обводненного образца. В более подробном виде этот результат показан на рис. 6. Оказалось, что в условиях импульсного нагрева малые примеси влаги с концентрацией около 0,003-0,004% способны оказывать значительное влияние, как на температуру

вскипания углеводородов, так и на интенсивность теплопереноса этими веществами.

Список литературы:

1. S. Basu, A. Miglani, Combustion and heat transfer characteristics of nanofluid fuel droplets: A short review, *Int. J. Heat Mass Transfer* 96 (2016) 482–503.
2. A.I. Leontiev, R.Z. Kavtaradze, D.O. Onishchenko, A.S. Golosov, S.A. Pankratov, Improvement of piston engine operation efficiency by direct conversion of the heat of exhaust gases into electric energy, *High Temp.* 54 (1) (2016) 105–112.
3. V.E. Nakoryakov, I.V. Mezentsev, A.V. Meleshkin, D.S. Elistratov, A.Yu. Manakov, Experimental investigation of gas-hydrate formation by underwater boiling of a condensed gas layer, *J. Eng. Thermophys.* 24 (4)(2015) 335–337.
4. S.B. Rutin, P.V. Skripov, Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 1. Experimental approach, *Thermochim. Acta* 562 (2013) 70–74.
5. Лукьянов К.В., Котов А.Н., Старостин А.А. Импульсно-тепловой контроль летучих примесей в диэлектрических технологических жидкостях. Датчики и системы. 2014. №10. – С.46-49.
6. S.B. Rutin, A.A. Smotritskiy, A.A. Starostin, Yu.S. Okulovsky, P.V. Skripov, Heat transfer under high-power heating of liquids. 1. Experiment and inverse algorithm, *Int. J. Heat Mass Transfer* 62 (2013) 135–141.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

к.ф.-м.н., доцент Мельников Г.А.¹, Игнатенко Н.М.¹,
к.ф.-м.н., доцент Шахов А.В.², ¹Сучилкин В.В.¹

¹Юго-Западный государственный университет
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября д. 94

²Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева д. 33

¹melnikovga@mail.ru, ²shakhov@mail.ru

INVESTIGATION OF EXPLOSIVE AND IZOCHORAL HEAT TREATMENTS OF HALOGENO-REPLACED TOLUENES BY RESULTS OF ACOUSTIC MEASUREMENTS

ph.d., assoc. prof. Melnikov G.A.¹, Ignatenko N.M.¹,

ph.d., assoc. prof. Shakhov A.V.², ¹Suchilkin V.V.¹

Southwestern State University
305040, Kursk, 94, 50 years of October str.

Kursk State University
305000, Kursk, 33, Radishchev str.

На основе экспериментальных данных по плотности, скорости ультразвука и изобарной теплоемкости проведен расчет разности теплоемкостей и изохорной теплоемкости для ряда циклических углеводородов и их галогенозамещенных на линии равновесия жидкость-пар в температурном интервале от -80 до 300 °С. Проведена оценка кластерной составляющей разности теплоемкостей и исследована зависимость этой составляющей от температуры.

Ключевые слова: теплоемкость, теплообмен, плотность, тепловое расширение.

On a basis of the experimental data on the density, ultrasound velocity, and isobaric heat capacity was made a calculation of the difference between the specific heats and the isochoric heat capacity for a number of cyclic hydrocarbons and their halogen-substituted liquid-vapor equilibrium lines in the temperature range from -80 to 300 oC. The cluster component of the difference in the specific heats is estimated and the dependence of this component on the temperature is investigated.

Keywords: heat capacity, heat transfer, density, thermal expansion.

Теплоёмкости при постоянном давлении и постоянном объёме определяют калорические свойства и являются фундаментальными характеристиками вещества. Феноменологическая термодинамика позволяет получить ряд точных соотношений, связывающих теплоёмкости C_p и C_v , а также упругие свойства вещества [1, с. 201]:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2 V T}{\beta_T}. \quad (1)$$

Упругие коэффициенты α_p (изобарный коэффициент теплового расширения) и β_T (изотермическая сжимаемость вещества) могут быть определены экспериментально по P, V, T -измерениям в веществе и позволяют проследить зависимость разности теплоёмкостей от параметров состояния и внешних возмущений.

Для исследования разности теплоемкостей в жидкостях применен акустический метод определение этой величины, используя систему термодинамических соотношений:

$$\beta_s = (\rho C^2)^{-1}, \quad \beta_T = \gamma \beta_s = \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \beta_s, \quad \gamma = 1 + \frac{(\alpha_p C)^2 T}{C_p}, \quad (2)$$

где C – скорость ультразвуковых волн в жидкости; β_s , β_T – адиабатическая и изотермическая сжимаемости; γ – отношение теплоемкостей; ρ – плотность жидкости при температуре T .

Приведенная методика расчета разности теплоемкостей является наиболее рациональной (хотя и трудоемкой), ибо прямой метод определения этой величины по измерениям изобарной и изохорной теплоемкостей в широком интервале изменения температур требует громоздких экспериментальных установок, поэтому акустический метод в настоящее время предпочтителен.

В качестве объектов исследования выбран ряд ароматических углеводородов и их галогенозамещенных, некоторые характеристики которых представлены в табл. 1. Акустические и термодинамические свойства этого класса жидкостей подробно исследованы в работах [2, с.18; 3, с. 44], результаты исследований для толуола приведены в таблице 2.

В рамках теории Ван-дер-Ваальса для разности теплоемкостей можно получить формулу [4, с. 45; 5, с. 251]

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}. \quad (3)$$

Учитывая, что постоянные Ван-дер-Ваальса определяются критическими параметрами жидкости

$$\tau = \frac{27b}{8a}RT = \frac{T}{T_c}, \quad \omega = \frac{V}{V_c} = \frac{\rho_c}{\rho} = \frac{V}{3b}, \quad (4)$$

в приведенной форме соотношение (3) записывается [4, с. 46]:

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{9}{4\tau\omega} \left(1 - \frac{1}{3\omega}\right)^2} = \frac{R}{1 - \frac{9T_c}{4T} \cdot \frac{\rho}{\rho_c} \left(1 - \frac{\rho}{3\rho_c}\right)^2}, \quad (5)$$

В критической точке жидкость-пар приведенные параметры $\omega = 1, \tau = 1$, следовательно, разность теплоемкостей стремится к бесконечности $(C_P - C_V) \rightarrow \infty$.

Необходимо отметить, что круглая скобка в соотношении (5) обращается в ноль при единственном значении $\rho / \rho_c = 3$ и разность теплоемкостей будет $C_P - C_V = R$, независимо от значения приведенной температуры T_* . На линии равновесия жидкость-пар условие $\rho / \rho_c = 3$ выполняется вблизи температуры кристаллизации вещества.

При условии $b \ll V$ и $(a / RTV^2) \ll 1$ соотношение (3) записывается [6, с. 1442]

$$C_P - C_V = R \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \quad (6)$$

и показывает, что для реальных газов, в частности для газа Ван-дер-Ваальса, разность теплоемкостей отличается от R .

Таблица 1.

Некоторые характеристики замещенных толуола

№ п/п	Жидкость	$\mu \cdot 10^3$, kg / mol	ρ_{20} , kg / m ³	$T_{пл.}$, °C	$T_{кип.}$, °C	n_D^{20}
1.	Толуол	92.1	866.94	-95.01	110.8 2	1.4969 3
2.	о-Фтортолуол	110. 1	1003.5	-60.1	114	1.4738
3.	м-Фтортолуол	110. 1	997.4	-87	116	1.4691
4.	о-Хлортолуол	126. 6	1082.6	-35.1	159.1	1.5268
5.	п-Хлортолуол	126. 6	1069.3	7.2	178.4	1.5230
6.	2,4- Дихлортолуол	161. 0	1245.9	-13.5	200	1.5451
7.	2,4- Дибромтолуол	249. 9	1817.8	—	243.5	1.5958

№ п/п	Жидкость	$\mu \cdot 10^3$, kg / mol	ρ_{20} , kg / m^3	$T_{пл.}$, $^{\circ}C$	$T_{кип.}$, $^{\circ}C$	n_D^{20}
8.	о-Ксилол	106.1	880.0	-25.18	144.41	1.5023
9.	м-Ксилол	106.1	864.0	-47.87	139.1	1.4973
10.	п-Ксилол	106.1	860.0	-13.26	136.8	1.4957

Примечание. Характеристики приведены к нормальному атмосферному давлению

В теоретическом плане отступление расчетных данных по термодинамической формуле (1) для разности теплоемкостей в жидкостях от формулы Майера для идеального газа $C_p - C_v = R$ связано с образованием и развалом кластерных систем (ассоциаций молекул) в конденсированных средах [7, с. 220; 8, с. 012020].

Таблица 2.

Упругие и калорические свойства толуола

$t, ^{\circ}C$	$\rho, \frac{kg}{m^3}$	$C, \frac{m}{c}$	$\alpha_p \cdot 10^4$, K^{-1}	$\beta_T \cdot 10^{11}$, $\frac{m^2}{H}$	C_p , $\frac{J}{kgK}$	$\left(\frac{C_p - C_v}{R} \right)$	$\frac{\Delta C_{Clust.}}{R}$
-80	960.38	1818.0	10.05	45.28	1473	4.98	3.98
-60	940.82	1712.2	10.07	51.61	1495	4.93	3.93
-40	922.20	1610.7	10.11	58.68	1529	4.89	3.89
-20	903.99	1513.1	10.20	66.80	1575	4.83	3.83
0	885.81	1419.1	10.43	76.62	1630	4.85	3.85
20	866.94	1328.5	10.73	88.35	1692	4.89	3.89
40	848.24	1241.1	11.10	102.4	1757	4.92	3.92
60	829.26	1156.6	11.55	119.5	1823	4.98	3.98
80	809.88	1074.6	12.11	140.8	1889	5.04	4.04
100	789.99	995.0	12.78	167.3	1957	5.12	4.12
120	769.46	917.3	13.70	201.7	2029	5.28	4.28
140	748.09	841.2	14.78	246.2	2105	5.43	4.43
160	725.67	766.1	16.19	306.3	2188	5.66	4.66
180	701.89	691.3	18.04	390	2277	5.97	4.97
200	676.38	616.3	20.53	513	2376	6.37	5.37
220	648.57	540.2	24.12	707	2481	6.94	5.94
240	617.62	462.0	29.55	1036	2615	7.77	6.77
260	582.13	380.5	38.64	1675	2801	9.05	8.05
280	539.32	294.6	56.74	3205	3088	11.42	10.42
300	481.65	202.6	113	8494	4421	19.83	18.83

Согласно общим принципам термодинамики в формуле (3) необходимо выполнение условий: $(C_P - C_V) \geq 0$, $\frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2 \leq 1$, тогда формулу (3) представим в виде:

$$C_P - C_V = R \left[1 + \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right], \quad (7)$$

Сравнивая соотношение (7) с формулой Майера можно предположить, что добавка к единице в этой формуле (7) определяет часть теплоемкости, связанной с образованием ассоциаций частиц, т.е. кластеров в жидкостях и определить кластерную часть разности теплоемкостей в теории Ван-дер-Ваальса соотношением

$$\Delta C_{Clust.} = \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 R. \quad (8)$$

Для жидкостей соотношение (7) представим формулой [7, с. 222]

$$C_P - C_V = R(1 + \Delta C_{Clust.}), \quad (9)$$

которая позволяет по разности теплоемкостей, рассчитанной на основе экспериментальных данных с использованием термодинамического соотношения (1), исследовать зависимость кластерной составляющей разности теплоемкостей от параметров состояния для простых и многоатомных жидкостей согласно соотношению

$$\frac{\Delta C_{Clust}}{R} = \left[\frac{(C_P - C_V)}{R} - 1 \right]. \quad (10)$$

На рис. 1 представлен график зависимости кластерной составляющей разности теплоемкостей от температуры, приведенной к температуре плавления для толуола и его производных.

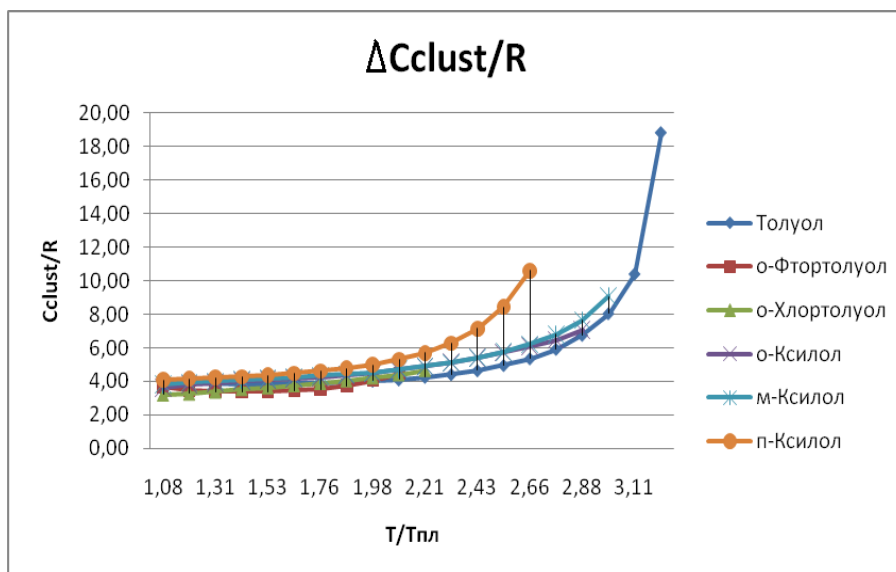


Рис. 1. Зависимость кластерной составляющей разности теплоемкостей от приведенной температуры для толуола и его производных

Вблизи точки плавления для исследованных органических жидкостей и их галогенозамещенных кластерная составляющая разности теплоемкостей имеет значение порядка $\Delta C_{Clust.} \approx (3-4)R$, в пределах погрешностей до 10% эту величину можно считать постоянной до точки кипения вещества при нормальном давлении. После прохождения этой температуры кипения наблюдается монотонное возрастание величины $\Delta C_{Clust.}$ с ростом температуры. Для сжиженных благородных газов вблизи температуры плавления экспериментальное значение разности теплоемкостей составляет величину $(C_P - C_V) \approx 2.7R$ для аргона, следовательно $\Delta C_{Clust.} \approx 1.7R$, при температуре $T = 120K$ при условии $kT = \varepsilon_0$ (ε_0 – энергетическая постоянная потенциала Леннарда-Джонса) кластерная составляющая разности теплоемкостей будет $\Delta C_{Clust.} \approx 3.2R$. В указанном интервале температур на линии насыщения кластерная составляющая монотонно возрастает с ростом температуры для простых жидкостей.

Список литературы:

1. Дандау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. – 584с.
2. Зотов В.В., Мельников Г.А., Неручев Ю. А. Теплофизические свойства жидкого толуола на линии насыщения // Сб. Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд. Стандартов. 1991. №36. С. 17.
3. Шахов А.В., Мельников Г.А., Давыдова Н.В. Теплофизические свойства галогенозамещенных толуола на линии насыщения // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск: КГПИ, 1994. С. 45.
4. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.-Л.: Государственное энергетическое издательство. 1948. С. 46.
5. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. – 461 с.
6. Mario N. Berberan-Santos, Evgeny N. Bodunov, Lionello Pogliani The van der Waals equation: analytical and approximate solutions // Journal of Mathematical Chemistry 2008. 43(4). P. 1440.
7. Melnikov, G.A., Vervevko, V.N., Melikhov, Yu.F., Vervevko, M.V. , Polanskii, A.V Heat capacity and elastic characteristics of monoatomic and organic liquids with account for cluster formation // High Temperature. 2012. 50(2). P. 220.
8. Melnikov, G. The quasicrystal model of cluster systems in condensed matter // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. 168(1). 012020.

УДК 536.6

**МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ
ТЕПЛООБМЕНА И УТОЧНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОБЪЕКТОВ ПУТЕМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ**

д.т.н., профессор Пилипенко Н. В.¹, магистр Аблов Д. В.²

Университет ИТМО

197101, г. Санкт-Петербург, Кронверский пр. д. 49

¹dv.ablov@gmail.com, ²pilipenko38@mail.ru

**METHOD OF RECONSTRUCTION OF BORDER CONDITIONS OF
HEAT EXCHANGE AND UPDATE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF OBJECTS BY SOLVING THE REVERSE PROBLEMS OF THERMAL
CONDUCTIVITY**

grand ph.d., professor Pilipenko N. V.¹, master Ablov D. V.²

ITMO UNIVERSITY

197101, St. Petersburg, 49, Kronversky pr.

Решена комбинированная обратная задача теплопроводности (ОЗТ) по восстановлению граничных условий теплообмена, в частности, нестационарного теплового потока, с одновременным уточнением теплопроводности материала объекта. Выполнена параметризация и параметрическая идентификация модели теплопереноса с использованием фильтра Калмана. Оценена неопределенность результатов решения на основе анализа матрицы Грама. Приведены результаты модельных экспериментов, при которых задались начальные оценки векторов искомых параметров вдвое меньше истинных.

Ключевые слова: обратная задача теплопроводности, граничные условия, теплообмен, теплопроводность, фильтр Калмана.

The problem of combined inverse heat conduction (OST) was reconstructed to restore the boundary conditions for heat exchange, in particular, to the non-stationary heat flow, with simultaneous refinement of the body material thermal conductivity. Parametrization and parametric identification of the heat transfer model using the Kalman filter are performed. The uncertainty of the solution results is estimated on the basis of the analysis of the Gram matrix. The results of model experiments are given for which the initial estimates of the vectors of the required parameters were half the true ones.

Keywords: inverse heat conduction problem, boundary conditions, heat transfer, thermal conductivity, Kalman filter.

Тепловой режим различных тел при воздействии окружающей среды существенно зависит от теплофизических характеристик (ТФХ) материалов. Особенно это проявляется при высоких температурах и нестационарном характере воздействия, в частности, при определении параметров тепловой защиты летательных аппаратов. В теплотрии в качестве информации о ТФХ используются справочные данные. Однако для новых материалов, многокомпонентных сложных сплавов, керамик, композитов и многих других значения ТФХ либо неизвестны, либо различаются в зависимости от технологии их получения.

Выход из создавшегося положения обычно заключается в прямой градуировке на специальных стендах, создание которых требует значительных усилий. В свою очередь, учет неопределенностей вызываемых возможными различиями ТФХ материалов представляет достаточно сложную научную проблему.

Перспективным является использование методов постановки и решения **комбинированных ОЗТ**, в которых ставятся задачи одновременного решения граничной и коэффициентной ОЗТ.

В работе рассматривается метод восстановления нестационарного теплового потока с одновременным уточнением теплопроводности материала объекта исследования. Для этого решается комбинированная обратная задача теплопроводности (ОЗТ) по измеренной температуре объекта. Поскольку ОЗТ является некорректно поставленными задачами математической физики, то для получения устойчивого решения выбран метод, связанный с составлением дифференциально-разностной модели теплопереноса, параметризацией задачи, параметрической идентификации с использованием рекуррентного цифрового фильтра Калмана (ФК). В литературе [1, 2] показано успешное применение ФК для коэффициентных ОЗТ. Однако, при использовании ФК в реальном времени возникают вопросы, требующие дополнительных исследований. В частности, это вопросы, связанные с определением доверительной области, искомых параметров. В предлагаемой статье рассмотрены задачи, связанные с неопределенностью результатов как расчетных, так и экспериментальных методов. Для этой цели используется матрица Грама, на основе которой устанавливаются границы применения рассматриваемого метода и предлагаются основы планирования эксперимента для достижения заданной неопределенности.

Для установления доверительных областей искомых параметров кратко остановимся на методе совместного решения граничной и коэффициентной ОЗТ. Рассмотрим образец в виде пластины с одномерным полем температуры при воздействии неизвестного теплового потока $q(\tau)$. При этом будем считать

известными: температуру на поверхности образца $t(\tau)$; граничное условие на тыльной стороне образца, а также априорные сведения о характере изменения $q(\tau)$. Тогда как показано в [3, 4], можно выполнить кусочно-линейную В-сплайн-аппроксимацию и на каждом её z -том участке выделить вектор искомых параметров $\mathbf{Q}_z (z = 1, 2, 3 \dots n)$.

$$\mathbf{Q}_z = [q_{a_z} \quad q_{b_z} \quad \lambda_z]^T, \quad (1)$$

где q_{a_z}, q_{b_z} значения потока в начале и в конце участка сплайн-аппроксимации.

Это дает возможность использовать алгоритм цифрового фильтра Калмана для оценки неопределенности [3, 5, 6], который по сути является рекуррентной процедурой обобщенного метода наименьших квадратов (МНК), минимизирующей по вектору искомых параметров $\mathbf{Q}_z$ функцию невязки $\Phi(\mathbf{Q})$.

$$\Phi(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N [\mathbf{Y}_k - \hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q})]^T \cdot R^{-1} \cdot [\mathbf{Y}_k - \hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q})], \quad (2)$$

где $\mathbf{Y}_k$ – вектор измерения температуры, включающий вектор ε случайных погрешностей измерений; $\hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q})$ – модельные (расчетные) значения вектора измерений; R – ковариационная матрица ошибок случайных измерений в $\mathbf{Y}_k$; k – дискретное время, T – знак транспонирования.

Входящая в фильтр Калмана матрица функций чувствительности имеет следующий вид [3, 5, 6, 9]:

$$H_{k+1} = \left. \frac{\partial \mathbf{Y}_{k+1}}{\partial \mathbf{Q}_z} \right|_{\mathbf{Q}_z = \hat{\mathbf{Q}}_{z,k}} = \begin{bmatrix} U_{1,q_a,k+1} & U_{1,q_b,k+1} & U_{1,\lambda,k+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{m,q_a,k+1} & U_{m,q_b,k+1} & U_{m,\lambda,k+1} \end{bmatrix}_{\mathbf{Q}_z = \hat{\mathbf{Q}}_{z,k}}, \quad (3)$$

где $U_{j,\lambda,k+1}$ — функция чувствительности j -го измерения ($j = 1, 2, \dots, m$) к λ в $k + 1$ момент времени.

Составляющие матрицы чувствительности являются функциями чувствительности j -го измерения $y_i(\hat{\mathbf{Q}}_k)$ к искомому параметру q_a, q_b и λ в $(k + 1)$ момент времени ($k = 1, 2, \dots, l$). Их значения рассчитываются по известной k -й оценке $\hat{\mathbf{Q}}_k$ вектора искомых параметров путем решения уравнения теплопереноса.

Для расчета $U_{j,\lambda,k+1}$, основанного на полученном на k -м шаге значении $\hat{\mathbf{Q}}_{z,k}$, можно воспользоваться формулой [8]:

$$U_{j,\lambda,k+1} = \frac{y_{j,k+1}(\hat{q}_{ak}, \hat{q}_{bk}, \lambda_k \pm \Delta\lambda) - y_{j,k+1}(\hat{q}_{ak}, \hat{q}_{bk}, \lambda_k)}{\Delta\lambda}. \quad (4)$$

Таким образом, для построения матрицы H_{k+1} для $(k+1)$ момента времени необходимо по формулам (4) определить изменение во времени ($k = 1, 2, \dots, l$) значений функции чувствительности.

В работе [6, 7, 8] показано, что ковариационная матрица $R(\hat{\mathbf{Q}})$, входящая в фильтр Калмана, является характеристикой точности оценок $\hat{\mathbf{Q}}$ и имеет вид:

$$R(\hat{\mathbf{Q}}_l) = \sigma^2 (\sum_{k=1}^l H_k^T \cdot H_k)^{-1}, \quad (5)$$

где σ^2 – среднеквадратическое отклонение при измерении температуры (влияние шума в измерениях).

Выражение в скобках является матрицей Грама A_l для системы векторов функций чувствительности (она же – аналог информационной матрицы Фишера). В рассматриваемом случае при измерении температуры на поверхности образца [3, 6]

$$A_l(\hat{\mathbf{Q}}_l) = \frac{1}{\sigma^2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= \sum_{k=1}^n U_{q_{a_k}}^2, \quad a_{22} = \sum_{k=1}^n U_{q_{b_k}}^2, \\ a_{21} &= a_{12} = \sum_{k=1}^n U_{q_{a_k}} U_{q_{b_k}}. \end{aligned} \quad (7)$$

После определения составляющих элементов матрицы Грама можно рассчитать абсолютные неопределенности измерения $\pm \Delta q_{a_z}$, $\pm \Delta q_{b_z}$ и $\Delta \lambda_z$ для первого участка сплайн-аппроксимации теплового потока. Поскольку, как указывалось ранее, фильтр Калмана является рекуррентной процедурой, то не представляет трудности установить значения указанных параметров на каждом участке сплайн-аппроксимации и, таким образом, установить доверительную область по всем интервалам измерения искомого теплового потока $q(\tau)$ [6, 8]:

$$\Delta q_a = \pm \sigma \sqrt{\frac{-a_{22} \cdot B}{a_{12}^2 - a_{11} \cdot a_{22}}}, \quad \Delta q_b = \pm \sigma \sqrt{\frac{-a_{11} \cdot B}{a_{12}^2 - a_{11} \cdot a_{22}}}, \quad (8)$$

где $B = \chi_{1-\alpha}^2$, α – заданная вероятность, χ^2 – квадрат распределения значений с вероятностью $1 - \alpha$ [9]. Если $\alpha = 0,95$, то $B = \chi_{1-0,95}^2 = 5,911$.

В качестве иллюстрации, на рисунке 1 представлены результаты восстановления линейно меняющегося теплового потока и теплопроводности

материала исследуемого объекта при задании начальных оценок вектора искомых параметров вдвое меньше истинных.

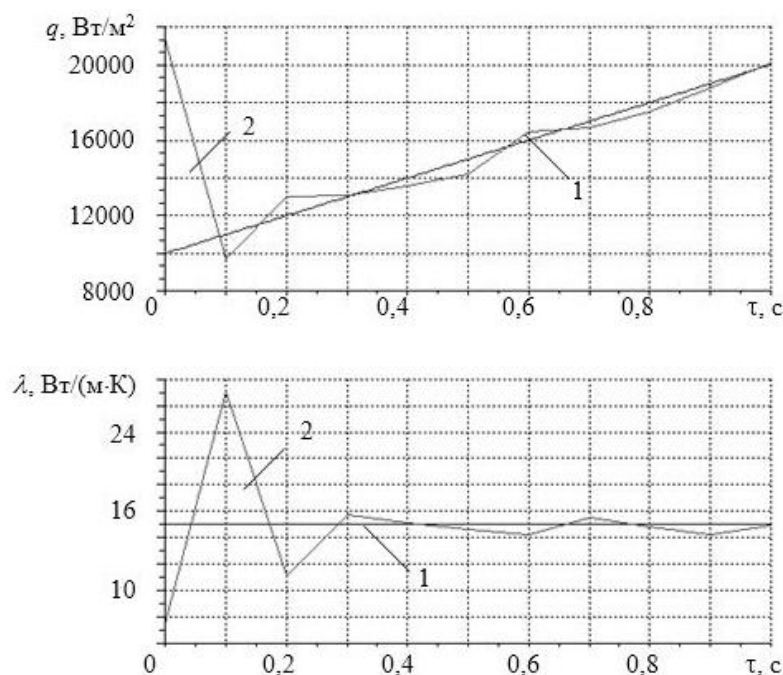


Рис.1. Истинные (1) и восстановленные (2) значения теплового потока и теплопроводности

Список литературы:

1. Симбирский Д. Ф. Температурная диагностика двигателей. Киев: Техника, 1976. 208 с.
2. Симбирский Е. Ф., Гольцов А. С., Бут Е. Н. О погрешности дифференциально-разностной аппроксимации одномерного уравнения теплопроводности // Теплофизика и теплотехника, 1977. Вып. 33. С. 92–96.
3. Pilipenko N. Parametrical Identification of Differential-difference Heat Transfer Models in Non-stationary Thermal Measurements // Heat Transfer Research, 2008. Vol. 39. №. 4. pp. 311–315.
4. Пилипенко Н. В., Кириллов К. В. Алгоритмы программ для решения прямых и обратных задач теплопроводности при использовании дифференциально-разностных моделей // Научно-Технический вестник Университета ИТМО. 2010. Выпуск 5(69). С. 106–109.
5. Пилипенко Н. В. Применение фильтра Калмана в нестационарной теплотометрии. Учебное пособие – СПб, Университет ИТМО, 2017. – 36 с.
6. Пилипенко Н. В. Методические погрешности определения нестационарных условий теплообмена при параметрической идентификации // Измерительная техника, 2007. № 8. С. 54–59.
7. Пилипенко Н.В., Казарцев Я.В. Оптимальное планирование эксперимента при идентификации процессов теплообмена сенсоров теплового

потока. Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 5. С. 88-93.

8. Пилипенко Н. В. Методы параметрической идентификации в нестационарной теплотометрии. Учебное пособие – СПб, Университет ИТМО, 2016. – 79 с.

9. Д. Худсон. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. С. 296.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМЕ $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$

¹к.т.н. доцент Пинчук О.А., ²к. ф.-м.н. доцент Костко А.Ф.

Университет ИТМО

191002, г. Санкт-петербург, ул. Ломоносова д. 9

¹oapinchuk@yandex.ru, ²afkostko@yahoo.com

INFLUENCE OF SALT ADDITIVES ON EQUILIBRIUM LIQUID-STEAM IN THE SYSTEM $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$

¹ph.d. assoc. prof. Pinchuk O.A., ²ph.d. assoc. prof. Kostko A.F.

ITMO UNIVERSITY

191002, St. Petersburg, 9, Lomonosova str.

Показано, что при поиске солевых добавок в раствор $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ необходимо учитывать не только содержание паров воды в паровой фазе, но и общее давление насыщенных паров над системой. Для абсорбционных термотрансформаторов наиболее выгодными являются такие добавки, которые приводят к уменьшению общего давления насыщенных паров над системой.

Показана возможность использования системы $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ в водоаммиачных абсорбционных термотрансформаторах. Введение добавок смеси солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ в раствор $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ приводит к снижению общего давления паров, уменьшению содержания воды в паровой фазе и уменьшению коррозии металлов за счет снижения pH раствора.

Ключевые слова: термотрансформатор, холодильные машины, многокомпонентные растворы, абсорбент.

Here is shown, that during salt additives in a solution of $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ searching, it is necessary to take into account not only the content of water vapor in the vapor phase, but also the total pressure of saturated vapors over the system. For absorption thermotransformers, the most advantageous are those additives that lead to a reduction in the total vapor pressure above the system.

The possibility of using the $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ system in water-ammonia absorption thermo-transformers is shown. The addition of a mixture of salts $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ in a solution of $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ leads to a decrease in the total vapor pressure, a decrease in the water content in the vapor phase and a decrease in the corrosion of metals due to a decrease in the pH of the solution.

Keywords: thermal transformer, refrigerating machines, multicomponent solutions, absorbent.

Водоаммиачные абсорбционные термотрансформаторы (АТТ) являются наиболее распространённым видом АТТ. Это обусловлено возможностью получения как положительных температур в режиме теплового насоса, так и отрицательных температур (до минус 35 °С) в режиме холодильной машины. Помимо токсичности аммиака и большого давления в установке, недостатком водоаммиачной смеси является необходимость применения ректификационного устройства.

Для улучшения характеристик водоаммиачных АТТ, начиная с середины XX века, было предложено заменить воду солью (LiBr, LiSCN, NaSCN, KSCN, LiNO₃ и др.) [1–3]. Однако практического применения в АТТ системы аммиак–соль не нашли из-за ограниченной растворимости солей в аммиаке и высокой вязкости растворов. Кроме того, растворы аммиак–соль обладают высокой коррозионной активностью [4].

Интерес к использованию водоаммиачных АТТ, в частности многокомпонентных систем, значительно возрос в последние десятилетия. Предлагалось вводить солевые добавки в водоаммиачный раствор для снижения содержания воды в паровой фазе и уменьшения вязкости растворов аммиак–соль (LiBr, LiNO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ и др.). Об этом свидетельствует большое число работ по данной тематике, например, обзоры [3, 5–9]. Наибольшее число работ посвящено исследованию растворов NH₃–H₂O–LiBr и NH₃–H₂O–LiNO₃ [5–7]. Так для системы аммиак–нитрат лития–вода (LiNO₃:H₂O = 6,3:1) коэффициент кинематической вязкости в 4 – 5 раз ниже, чем для системы аммиак–нитрат лития, и в 7 – 9 раз выше по сравнению с системой аммиак–вода в области высоких концентраций абсорбента (60 % – 70 %) [7]. Результаты исследования системы NH₃–H₂O–LiBr представлены в работе [5]. В меньшей степени исследованы добавки других солей.

Цель настоящей работы – оценить эффект от введения добавок различных солей в водоаммиачный раствор и показать возможность применения многокомпонентных систем аммиак–соль–вода в АТТ. Представляет интерес для данных целей изучение добавок хорошо растворимых в водоаммиачном растворе аммонийных солей: NH₄NO₃ и (NH₄)₂SO₄ [7–9]. Концентрации аммиака в многокомпонентных растворах выбирались в соответствии с рабочими режимами одноступенчатых низкотемпературных АТТ.

Исследование теплофизических свойств трехкомпонентных систем с двумя летучими компонентами – трудоёмкая работа, поэтому имеющиеся в литературе данные весьма ограничены.

При оценке влияния соли на свойства систем аммиак–вода–соль важно провести анализ равновесия жидкость–пар. Результаты исследования равновесия жидкость–пар системы NH₃–H₂O–NH₄NO₃ различных авторов в справочнике [10] приведены в расчете на мольные соотношения компонентов. Для сопоставления свойств различных растворов проведен пересчет данных в

соответствующие массовые соотношения компонентов. Полученные результаты приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Давление насыщенных паров в системах $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [10, 11] и $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10]. P – общее давление насыщенного пара, кПа; ξ – массовая доля компонента в растворе; $\xi_1^{(\text{пар})}$ – массовая доля аммиака в паровой фазе; компоненты обозначены нижними индексами: $\text{NH}_3 - 1$, $\text{H}_2\text{O} - 2$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 3$

$t, ^\circ\text{C}$	$\xi_1, \%$	$\xi_3, \%$	$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3],$	$P, \text{кПа}$	$\xi_1^{(\text{пар})}, \%$
10	10	–	–	7,3	89,0
10	15	–	–	12,3	93,8
10	20	–	–	20,0	96,2
10	25	–	–	30,6	97,9
10	30	–	–	46,6; 46,8*	98,9
10	10	22,4	3:1	9,1	91,7
10	15	21,2	3:1	14,9	95,1
10	20	19,9	3:1	23,0	97,2
10	10	44,9	1:1	10,9	94,0
10	15	42,4	1:1	18,3	96,7
10	20	39,2	1:1	28,6	98,1
10	30	34,9	1:1	59,4	99,7
35	10	–	–	25,2; 23,8*	77,3
35	15	–	–	40,1; 40,1*	86,0
35	20	–	–	62,0; 61,5*	91,5
35	25	–	–	80,4; 91,5*	94,2
35	30	–	–	133,0; 130,0*	96,6
35	10	22,4	3:1	28,9	-
35	15	21,2	3:1	46,4	89,7
35	20	19,9	3:1	71,2	93,7
35	25	18,9	3:1	105,3	96,3
35	30	17,4	3:1	150,3	98,0
35	10	44,9	1:1	34,2	89,4
35	15	42,4	1:1	56,1	94,0
35	20	39,2	1:1	86,6	96,4
35	25	37,4	1:1	126,9	97,9
35	5	71,3	1:3	23,0	86,7
35	10	67,6	1:3	44,8	93,5
35	15	63,8	1:3	73,6	96,8

Примечание: * – экспериментальные данные из работы [11].

Как следует из таблицы 1, а также рисунков 1 и 2 при добавлении соли NH_4NO_3 в водоаммиачный раствор происходит уменьшение содержания паров воды в паровой фазе уже при концентрации соли в абсорбенте около 20 %. Однако, увеличение концентрации соли в растворе $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ нежелательно, так как при этом увеличивается вязкость раствора. Важно отметить, что происходит увеличение общего давления пара над растворами, причём общее давление пара увеличивается с увеличением концентрации соли. Увеличение давления паров способствует ухудшению процесса абсорбции аммиака раствором в АТТ. Таким образом, при выборе солевой добавки в раствор $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ необходимо стремиться не только к уменьшению концентрации паров воды в паровой фазе, но и к уменьшению общего давления пара над абсорбентом.

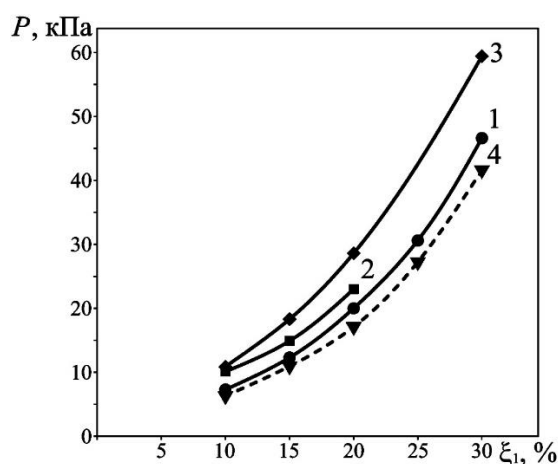


Рис. 1. Давление насыщенного пара при 10 °С в системах: 1 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [10, 11]; 2 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10] ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 3:1$); 3 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10] ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:1$); 4 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ ($[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$)

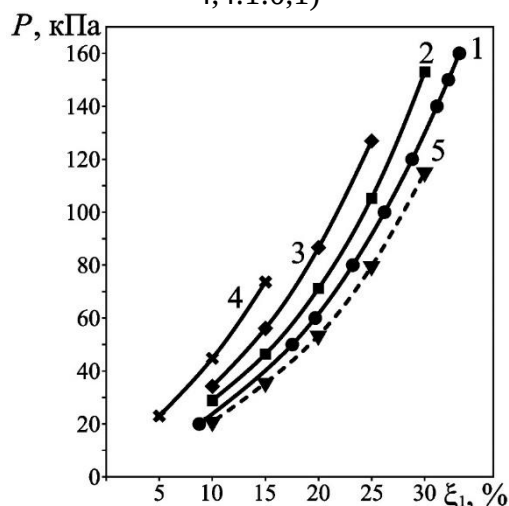


Рис. 2. Давление насыщенного пара при 35 °С в системах: 1 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [10, 11]; 2 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10] ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 3:1$); 3 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10] ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:1$); 4 – $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ ($[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$)

Теплофизические свойства системы $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приведены в работах [8, 9], в которых показано, что добавка соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водоаммиачный раствор также приводит к снижению содержания воды в паровой фазе. Кроме того, при 20 % содержании соли и при одинаковом содержании аммиака в растворах содержание гидроксильных ионов в растворе уменьшается почти в 100 раз, что существенно уменьшит вероятность щелочного растрескивания сталей при длительной эксплуатации АТТ. Коррозия сталей также уменьшается, особенно при дополнительной добавке в раствор сульфата цинка, который при низких концентрациях является ингибитором коррозии. Однако главный эффект введения ионов цинка в раствор – снижение давления паров аммиака из-за образования довольно прочных комплексов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (константа нестойкости иона k , $k = 2 \cdot 10^{-9}$ [12]).

Учитывая влияние добавок солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ZnSO_4 на свойства водного раствора аммиака исследовался эффект от совместного присутствия добавок этих двух солей в растворе $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$. Нами был выбран раствор с соотношением компонентов $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ (нового соотношения компонентов абсорбента по сравнению с работой [8]). Изопиестическим методом исследовалось равновесие жидкость – пар в системе $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$. Влияние добавок солей на содержание воды в паровой фазе определено методом «точки росы». Полученные результаты приведены в таблице 2. На рисунках 1 и 2 полученные данные сравниваются с соответствующими данными для систем: $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [10, 11] и $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ [10].

Уменьшение содержания паров воды в паровой фазе в системах аммиак–вода–соль условно можно назвать «солевой ректификацией». Такой эффект имеет место в системе $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$, особенно при 35 °С.

Таблица 2

Давление насыщенных паров в системе $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ ($[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$). P – общее давление насыщенного пара, кПа; ξ – массовая доля компонента в растворе, %; $\xi_1^{(\text{пар})}$ – массовая доля аммиака в паровой фазе, %; компоненты обозначенные нижними индексами:
 $\text{NH}_3 - 1, \text{H}_2\text{O} - 2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 3, \text{ZnSO}_4 - 4$

$t, ^\circ\text{C}$	$\xi_1, \%$	$\xi_3, \%$	$\xi_4, \%$	$P, \text{кПа}$	$\xi_1^{(\text{пар})}, \%$
10	10	—	—	7,3 **;	89,0
10	15	—	—	12,3 **	93,8
10	20	—	—	20,0**	96,2
10	25	—	—	30,6**	97,9
10	30	—	—	46,6**; 46,8*	98,9
10	10	16,4	1,6	6,3	92,0

$t, ^\circ\text{C}$	$\xi_1, \%$	$\xi_3, \%$	$\xi_4, \%$	$P, \text{кПа}$	$\xi_1^{(\text{пар})}, \%$
10	15	15,5	1,5	11,6	96,7
10	20	14,5	1,5	17,1	98,0
10	25	13,6	1,4	28,2	98,7
10	30	12,7	1,3	41,6	99,2
35	10	—	—	25,2**; 23,8*	77,3
35	15	—	—	40,1**; 40,1*	86,0
35	20	—	—	62,0**; 61,5*	91,5
35	25	—	—	80,4**; 91,5*	94,2
35	30	—	—	133,0**; 130,0*	96,6
35	10	16,4	1,6	20,7	90,2
35	15	15,5	1,5	33,7	92,3
35	20	14,5	1,5	53,4	95,1
35	25	13,6	1,4	77,2	97,0
35	30	12,7	1,3	114,8	98,6

Примечания:

* – экспериментальные данные из работы [11];

** – экспериментальные данные из работы [10].

Из полученных данных следует, что добавки смеси солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ZnSO_4 в водоаммиачный раствор более выгодны для применения в АТТ, чем добавки NH_4NO_3 , т.к. происходит снижение общего давления насыщенных паров по сравнению с системой $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$. Содержание H_2O в паровой фазе также уменьшается, по сравнению с системой $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [9] при тех же температурах и одинаковых концентрациях аммиака в растворах, что согласуется с данным [8, 9]. Исследование растворимости смеси этих солей в изучаемой системе при разных соотношениях компонентов показало, что для поддержания концентрации аммиака в растворе в пределах 10 % – 20 % запас по общей растворимости солей составляет от ~15 % до ~20 % при применении в АТТ [8, 9].

Следует также отметить, что добавка не только $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а и ZnSO_4 в водоаммиачный раствор значительно уменьшает рН раствора (при общем содержании солей 20 % приблизительно на две единицы).

Из-за отсутствия данных по плотности и вязкости водоаммиачных растворов исследуемых солей для сравнения проведено сопоставление плотности и вязкости многокомпонентных водных растворов этих солей [13]. Температурные зависимости плотности и вязкости указанных растворов с одинаковой концентрацией солей (30 %) приведены на рисунках 3 и 4.

Из рисунков 3 и 4 следует, что плотность растворов с добавками солей аммония ниже, чем в случае добавок нитрата лития в воду, а вязкость существенно ниже только в растворах NH_4NO_3 .

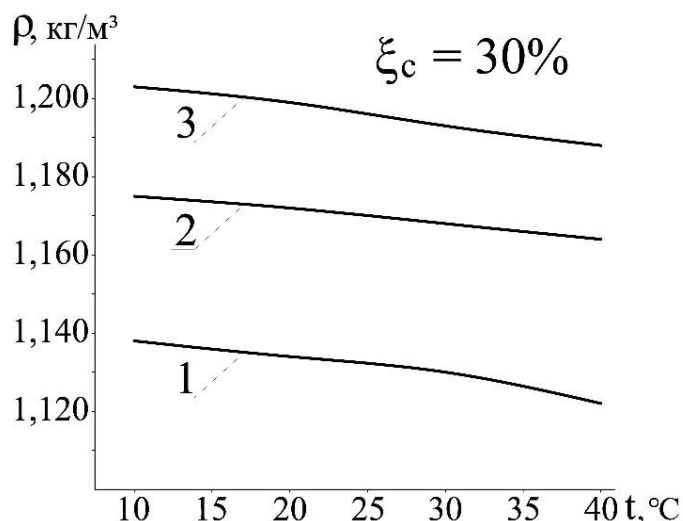


Рис 3. Зависимость плотности 30 % (по содержанию солей) водных растворов многокомпонентных абсорбентов (ρ , кг/м³) от температуры (t , °C): 1 – $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$; 2 – $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{ZnSO}_4$ ($[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$); 3 – $\text{H}_2\text{O}-\text{LiNO}_3$

Следует также отметить, что использование водного раствора солей вместо воды большой сложности при эксплуатации АТТ не внесет. Только при заправке АТТ вместо воды вносится смесь воды и солей, которая затем насыщается аммиаком. Изменение концентрации компонентов раствора происходит только за счет абсорбции и десорбции аммиака в АТТ.

Таким образом, полученные данные указывают, что при поиске солевых добавок в раствор $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ необходимо учитывать не только содержание паров воды в паровой фазе, но и общее давление насыщенных паров над системой. Наиболее выгодными для АТТ являются такие добавки, которые приводят к уменьшению давления насыщенных паров над системой, а, следовательно, к интенсификации процесса абсорбции.

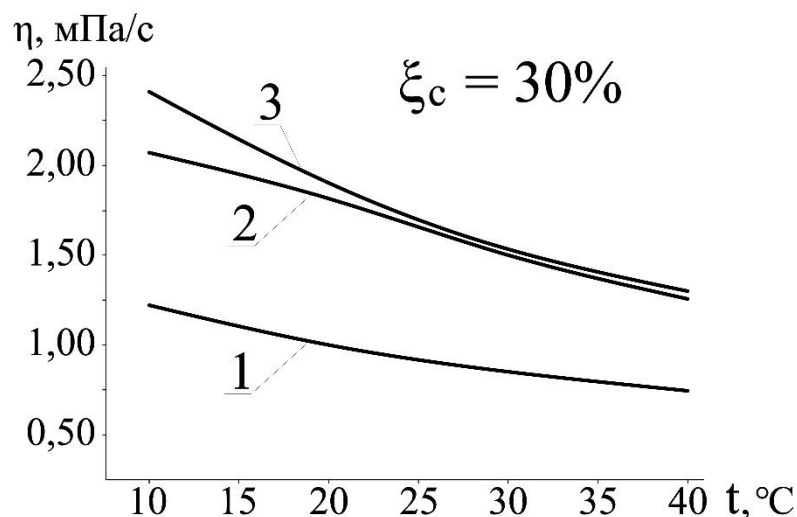


Рис. 4. Зависимость вязкости (η , мПа/с) 30 % (по содержанию солей) водных растворов от температуры (t , °C): 1 – $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$; 2 – $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{ZnSO}_4$ ($[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$); 3 – $\text{H}_2\text{O}-\text{LiNO}_3$

Полученные данные указывают на возможность увеличения энергетической эффективности водоаммиачных АТТ и улучшения их эксплуатационных характеристик при добавках смеси солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ZnSO_4 в раствор NH_3 – H_2O за счет снижения общего давления паров, уменьшения содержания воды в паровой фазе и уменьшения коррозии металлов за счет снижения pH раствора. Однако для внедрения в промышленность системы NH_3 – H_2O – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ZnSO_4 необходимо более полное исследование с учётом других теплофизических свойств системы.

Список литературы:

1. Cai D., He G., Tian Q., Bian Y., Xiao R., Zhang A. First law analysis of a novel double effect air-cooled non-adiabatic ammonia/salt absorption refrigeration cycle. // Energy Conversion and Management. 2015. V. 98. P. 1–14.
2. Siddiqui M.U., Said S.A.M. A review of solar powered absorption systems //Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 42. P. 93–115.
3. Darwish N.A., Al-Hashimi S.H., A.S. Al-Mansoori. Performance analysis and evaluation of a commercial absorption–refrigeration water–ammonia (ARWA) system // Int. J. Refr. 2008. V. 31. P. 1214–1223.
4. Бадылькес И.С., Данилов Р.Л. Абсорбционные холодильные машины. – М.: Пищепромиздат, 1966. – 356 с.
5. Wu Y., Chen Y., Wu T. Experimental researches on characteristics of vapor–liquid equilibrium of NH_3 – H_2O – LiBr system // Int. J. Refr. 2006. V. 29. P. 328–335.
6. Sathyabhama A. Effect of salt on boiling heat transfer ammonia–water mixture // Heat Mass Transfer. 2012. V. 48. P. 497–503.
7. Цимбалист А.О., Прудников А.И., Орехов И.И. Равновесие жидкость–пар в системе азотнокислый литий–аммиак–вода. – Л. Рукопись представлена ЛТИХП. Деп. в ВИНТИ, 12.08.83, № 4436–83.
8. А.с. SU 1731785A15C09K5/00. Рабочая смесь для низкотемпературных одноступенчатых термотрансформаторов / Турецкий В.М., Караван С.В., Пинчук О.А. и др. Опубл. 07.05.92. Бюл. № 17.
9. Караван С.В., Пинчук О.А., Караван Д.В. «Солевая» ректификация в водоаммиачных абсорбционных установках // Холодильная техника. 1997. №5. С. 24.
10. Ципарис И.Н. Равновесие жидкость–пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Справочник. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
11. Богданов С.Н., Бурцев С.И., Иванов О.П., Куприянова А.В. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. Справ.

/ Под ред. С.Н. Богданова. 4-е изд., перераб. и доп. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999. – 320 с.

12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

13. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. – М., Химия, 1988. – 416 с.

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМОРЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ.

Котов А.Н., к.ф.-м.н Старостин А.А.¹, Шангин В.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена д. 107а

¹astar2006@mail.ru

DEVELOPMENT OF THE DEVICE FOR PULSED THERMO- REFLEXOMETRY OF THE SUPERSTRUCTIVE LAYERS OF MATERIALS AND COATINGS.

Kotov A.N., ph.d. Starostin A.A.¹, Shangin V.V.

FGBUN Institute of Thermophysics UB RAS

620016, Ekaterinburg, 107a, Amundsena str.

Разработано оптоволоконное устройство, включающее источники нагревающего и считывающего лазерного излучения разных длин волн, детектор отраженного излучения. Показана возможность изучения локальных тепловых процессов в приповерхностных слоях твердых образцов методом импульсной терморефлектометрии.

Ключевые слова: терморефлектометрия, температурная релаксация, теплообмен, импульсное лазерное излучение.

A fiber-optic device was developed that includes sources of heating and sensing laser radiation of different wavelengths, a detector of reflected radiation. The possibility of studying local thermal processes in near-surface layers of solid samples by the method of pulse thermoreflexometry is shown.

Keywords: thermoreflexometry, temperature relaxation, heat transfer, pulsed laser radiation.

Введение

Для решения задачи контроля приповерхностных слоев, покрытий в микроэлектронной технологии, изучения многокомпонентных структур и материалов может быть применен метод изучения локальных тепловых процессов, использующий сочетание принципов лазерной диагностики и метода оптической терморефлектометрии [1].

Сфокусированное импульсное лазерное излучение возбуждает в образце температурную неоднородность, скорость релаксации которой несет информацию о теплофизических свойствах облучаемой области, а также о толщине и качестве теплового контакта покрытия. Параметры температурной

релаксации неоднородности определяются по синхронному с нагревающим импульсом изменению амплитуды отраженного излучения пробного лазера. В отличие от фотоэлектрического съема информации, регистрация параметров изменения температуры на поверхности образца осуществляется не интегрально, со всей видимой поверхности образца, а локально, с помощью зондирующего лазерного луча, отраженного от нагреваемой области поверхности.

В мировой литературе описано большое разнообразие способов аппаратной реализации указанной методики [1-3]. Современное развитие оптических микротехнологий сделало возможным построение подобной системы для оценки локальных тепловых свойств образцов на базе оптоволоконных элементов. Например, возможно совмещение греющего и считывающего лучей в одном волокне с выходом на поверхность образца. Современные одномодовые световоды с диаметром сердцевины около 10 мкм позволяют передать излучение на поверхность образца с соответствующей локальностью. Вблизи торца световода на расстоянии в несколько десятков микрон существует область слабо расходящегося излучения достаточно высокой интенсивности для быстрого нагрева поверхности образца. Оценки показали возможность применения источников нагревающего излучения с мощностью десятки-сотни милливатт. В имеющемся зазоре между торцом излучающего волокна и поверхностью образца создаются условия для интерференции Фабри-Перо отраженных лучей, которые необходимо учитывать при реализации схемы, рис.1.

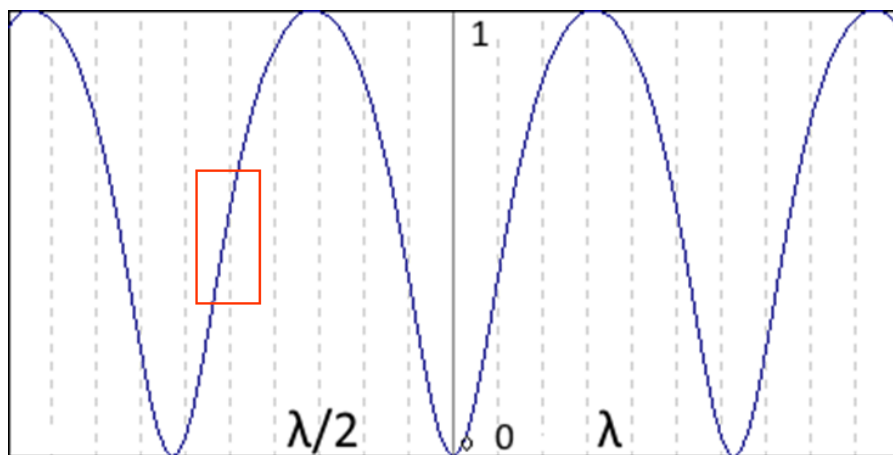


Рис.1. Примерная зависимость интенсивности света на фотоприемнике от длины резонатора Фабри-Перо. Прямоугольником условно показана рабочая зона наибольшей чувствительности преобразователя.

Толщина прогреваемого за время импульса слоя образца l связана известной формулой тепловой диффузии с длительностью импульса τ и температуропроводностью материала образца a : $l = (a\tau)^{1/2}$. Соответственно, для исследования более тонких слоев длительность нагревающего импульса

необходимо уменьшать. Современные лазерные источники дают широкие возможности по регулированию длительности импульса, вплоть до нано- и пикосекундных значений. Возможности фотоприемных устройств для анализа отраженного излучения зависят от шумовых характеристик фотодетекторов и широкополосных усилителей. Для оценки релаксации температуры в приповерхностных слоях образцов в диапазоне единиц-десятков микросекунд применяют линейные схемы преобразователей фототока на основе специализированных микросхем с полосой пропускания десятки-сотни мегагерц.

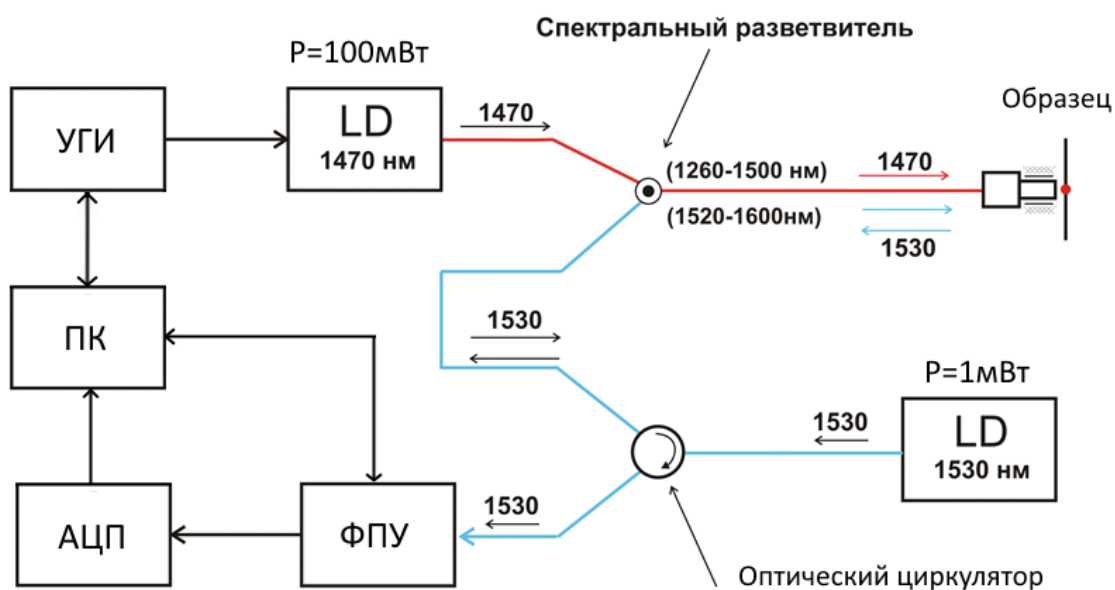


Рис.2. Схема оптоволоконного устройства терморефлектометрии.

На рисунке 2 показана функциональная схема экспериментальной установки для исследования тепловой релаксации при импульсном лазерном нагреве тонких поверхностных слоев твердых материалов. Принцип работы установки следующий: образец размещается вблизи торца оптоволоконного световода на расстоянии 10-50 мкм. Первый источник импульсного излучения (LD 1470 нм, 100 мВт) через спектральный разветвитель и выходное оптоволоконно нагревает поверхность на несколько градусов за время 1-10 мкс. Второй источник генерирует постоянное излучение (LD 1530 нм, 1 мВт), которое проходит оптический циркулятор и спектральный разветвитель и отражается от пятна нагрева. Лучи отраженные от образца и от торца световода интерферируют, результирующее излучение распространяется по оптоволокну и отделяется от зондирующего луча с помощью спектральный разветвителя и оптического циркулятора, попадая на фотоприемное устройство (ФПУ). Торцы оптоволоконного световода, и плоскость образца с зазором L образуют интерферометр Фабри-Перо, в котором изменение разности хода отраженных волн будет приводить к

изменению сигнала на выходе интерферометра. Преобразование оптического сигнала интерферометра в электрический происходит в блоке ФПУ, затем данный сигнал преобразуется в цифровой вид с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Сбор данных, управление АЦП, блоком ФПУ производится с помощью персонального компьютера (ПК) и специализированного программного обеспечения. Процесс нагрева-охлаждения фиксируется как изменение уровня сигнала на выходе ФПУ. Управляемый генератор импульсов (УГИ), помимо формирования импульсов управления лазером, обеспечивает синхронизацию всех устройств в цепочке преобразования сигналов установки.

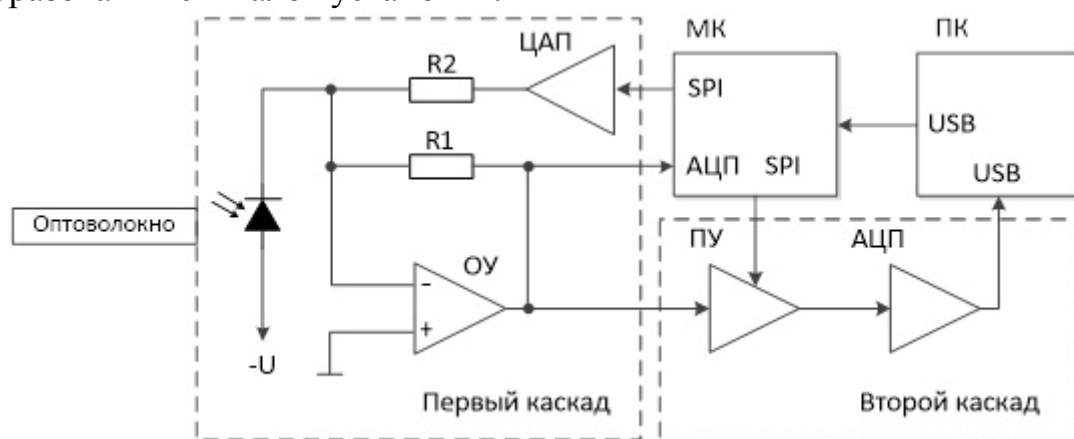


Рис. 3. Схема преобразования оптического сигнала

Фотоприемное устройство необходимо для первичного преобразования оптического выходного сигнала устройства (рис. 3). Принцип его работы следующий: Оптический сигнал, попадая на быстродействующий pin фотодиод, генерирует ток в цепи обратной связи операционного усилителя (ОУ), выходное напряжение которого, пропорционально уровню оптической мощности. Программируемый усилитель (ПУ) приводит сигнал с выхода ОУ к рабочему диапазону напряжений АЦП. Оптический сигнал интерферометра соответствующий процессу нагрева-остывания сравнительно небольшой по отношению к постоянному уровню, поэтому для предотвращения выхода в насыщение каскада ПУ необходимо избавиться от постоянного уровня сигнала. Для этого микроконтроллером рассчитывается воздействие на ОУ с помощью цифро-аналогового преобразователя и резистора R2, которое уменьшает выходное напряжение ОУ до нуля.

Результаты апробации

Принципы работы устройства опробованы на образце нержавеющей стали 12Х18Н10Т в нормальных условиях. Рабочая точка преобразования сигнала на характеристике интерферометра Фабри-Перо была подобрана на микрометрическом столике. В зависимости от ветви характеристики преобразования получены разнополярные сигналы. На рисунке 4 показана

характерная форма терморефлектометрического сигнала в положительной области. Поскольку скорость охлаждения определяется теплофизическими свойствами образца, то в соответствующей модели можно определить эти характеристики. Продолжение работы будет связано с построением модели и определением соответствующих свойств.

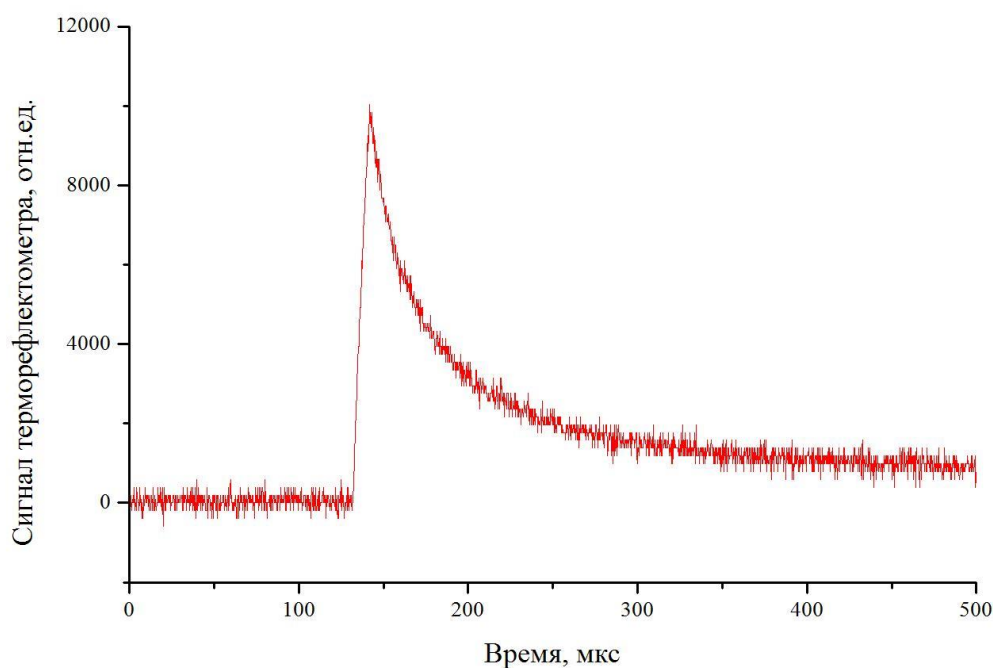


Рис.4. Форма терморекфлектометрического сигнала с выхода фотоприемного устройства на образце нержавеющей стали 12Х18Н10Т в нормальных условиях. Длительность импульса нагрева 10 мкс.

Список литературы:

1. T. Baba, "Thermophysical property measurement by light pulse heating", Progress in Heat Transfer, new series vol. 3, Yokendo, Tokyo, 2000.
2. N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, "Thermal diffusivity measurement of metal thin films with a picosecond thermoreflectance technique", High Temperatures High Pressures, vol.34, 2002, pp. 29 59.
3. Киселёв И.Г., Ивакин Е.В. Оптический метод и устройство для измерения температуропроводности твердотельных материалов// Приборы и методы измерений, № 2 (7), 2013. С.12-16.

ТЕПЛОВОЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ОБЪЕКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Чуриков А.А., д.т.н., доцент Дивин А.Г.¹, к.т.н. Егоров А.С.²,
Мочалин С.А.**

Тамбовский государственный технический университет
392000, Тамбовская область, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

¹kafedra@uks.tstu.ru, ²egorov.andrey@list.ru

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения
№ 14.577.21.0214 (ПНИЭР RFMEFI57716X0214).*

THERMAL CONTROL OF THE QUALITY OF FACILITIES OF PLANT ORIGIN

**Churikov A.A, grand ph.d., assoc. prof. Divin A.G.¹, ph.d. Egorov A.S.²,
Mochalin S.A.**

Tambov State Technical University
392000, Tambov Region, Tambov, 106, Sovetskaya str.

*The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian
Federation in the framework of the Agreement No. 14.577.21.0214 (PNIER
RFMEFI57716X0214).*

Статья посвящена описанию бесконтактного неразрушающего метода (БНМ) и устройства контроля комплекса теплофизических свойств (ТФС) растительных тканей плодов овощей и фруктов. Так как исследованию подвергаются биологические объекты, то, с целью сохранения их исходных свойств, нами разработан экспресс – метод импульсного теплового воздействия на круглый участок поверхности исследуемого объекта, позволяющий определить комплекс ТФС - теплоемкость, теплопроводность и коэффициент температуропроводности растительных тканей, применяющий систему технического зрения в инфракрасной области спектра, содержащую лазер, тепловизор и компьютерную информационно – вычислительную систему. Эти тепловые свойства необходимы для выявления поверхностных и подповерхностных дефектов в объектах контроля биологических объектов.

Ключевые слова: бесконтактный неразрушающий метод, теплоемкость, теплопроводность, контроль биологических объектов.

The article is devoted to the description of the non-contact non-destructive method (BNM) and the control device for the complex of thermophysical properties (TFS) of plant tissues of fruits and vegetables. Since biological objects are subjected to research, in order to preserve their original properties, we developed an express

method of pulsed thermal action on a circular section of the surface of the object under study, which makes it possible to determine the TPS complex - heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity of plant tissues, Infrared spectrum, containing a laser, a thermal imager and a computer information system. These thermal properties are necessary for the detection of surface and subsurface defects in the objects of control of biological objects.

Keywords: non-contact non-destructive method, heat capacity, thermal conductivity, control of biological objects.

Введение

При хранении сельскохозяйственной продукции с ней происходят различные физические и биохимические процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами (например, испарение влаги и дыхание – обмен веществ между растительной тканью и окружающей средой).

Процесс испарения является главной причиной потери массы сельскохозяйственной продукции при хранении [1, 2, 3]. Интенсивность испарения воды зависит от сорта, морфологического строения плодов, их химического состава, степени спелости, агротехники и места выращивания, температуры и циркуляции окружающего воздуха [1].

Дыхание биологически активной продукции (БАП) сопровождается образованием энергии, часть которой расходуется на процессы жизнедеятельности, а оставшаяся приводит к самосогреванию продукции и повышению температуры в хранилище. Выделяемое при интенсивном дыхании тепло является одним из существенных факторов, влияющих на эффективность хранения. Интенсивность дыхания определяется, прежде всего, температурой, но на активность дыхательных процессов оказывают влияние самые различные факторы: вид овощей, степень их зрелости, наличие повреждений или очагов подмораживания и т.д. Нужно учитывать, что **травмированные клубни картофеля выделяют тепла в четыре раза больше** [4]. Специфичность условий в массе продукции зависит как от процессов жизнедеятельности самих овощей, так и от их теплофизических свойств (ТФС) [4,5]. ТФС определяют теплоаккумулирующую способность продуктов, скорость их охлаждения или нагревания [5]. Поэтому знание теплофизических характеристик сочной овощной продукции нужно для проведения расчетов кинетики процессов [4]. На ТФС продуктов значительное влияние оказывают их физико-механические, физико-химические и химические характеристики [5]. В ходе проведенных авторами исследований выявлено различие теплофизических свойств здоровых растительных тканей от поврежденных вследствие фитозаболеваний или внешних механических воздействий. Это позволяет применять тепловые методы контроля при разбраковке сельскохозяйственной продукции во время закладки на хранение, или при отгрузке потребителю. При этом режимы

контроля, такие как мощность и длительность тепловой стимуляции, необходимо определять методами математического моделирования при значениях ТФС, определяемых в ходе специально организованного теплофизического эксперимента.

Методика выполнения измерений теплофизических свойств растительных тканей во многом определяется их структурой, характерной для большинства овощей и фруктов. Как правило, растительная ткань представляет собой гетерогенную среду, состоящую из воды, сухих веществ и газовых (воздушных) пор. Поэтому, в ходе измерения должны быть выполнены следующие условия:

- во-первых, должна быть обеспечена возможность достаточно быстрых измерений без нарушения целостности и основных характеристик образцов;
- во-вторых, необходимо обеспечить требуемую точность;
- в-третьих, экспериментальные исследования должны проводиться на образцах различных форм и малых размеров, поэтому важным является разработка соответствующих им малогабаритных измерительных устройств.

При контроле данных материалов, когда они представляют собой влажную мелкодисперсную среду, уменьшение времени эксперимента и продолжительности нагрева, позволяет сохранить их первоначальные свойства.

Теоретические основы метода

Теплофизическому контролю подлежат образцы различных форм и относительно небольших размеров, следовательно, в качестве физической модели исследуемого образца целесообразно принять полуограниченное тело. Тепловое воздействие на участке поверхности этого тела вызовет в нем многомерный тепловой процесс, регистрируя параметры которого, можно восстановить значения величин теплопроводности и температуропроводности.

Организацию нагрева полуограниченного тела наиболее просто осуществить через участок простейшей геометрической формы. Основываясь на возможности практической реализации и простого математического описания теплового процесса в твердом теле, выбираем круг как участок поверхности исследуемого образца, через который поступает тепловой поток.

Для решения многомерных задач теплопроводности используем аппарат интегральных характеристик температуры и теплового потока.

Математические модели относительного и абсолютного методов неразрушающего контроля комплекса теплофизических свойств (теплопроводности и температуропроводности), разработанные ранее и приведенные в [7, 8], предполагают тепловое воздействие постоянным во времени тепловым потоком плотностью $q(t) \equiv q = const$, благодаря чему температура в исследуемом образце в процессе нагрева достигает стационарного значения.

В этих методах основным экспериментальным параметром является временная интегральная характеристика температуры поверхности нагреваемого образца вида:

$$S^*(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} \cdot S(t) dt, \quad p > 0, \quad (1)$$

где $S(t)$ - измеряемая средне-интегральная температура нагреваемого круга, p - параметр преобразования Лапласа.

Как видно из графической иллюстрации (рисунок 1), где $f(t) = S(t) \cdot e^{-pt}$, для точного определения характеристики (1) необходимо измерять температуру $S(t)$ до момента времени $t \rightarrow \infty$. Применение квадратурных формул Чебышева-Логгера позволяет находить приближенное значение данного интеграла с достаточной погрешностью за небольшой временной интервал $t_1 \approx 300$ с.

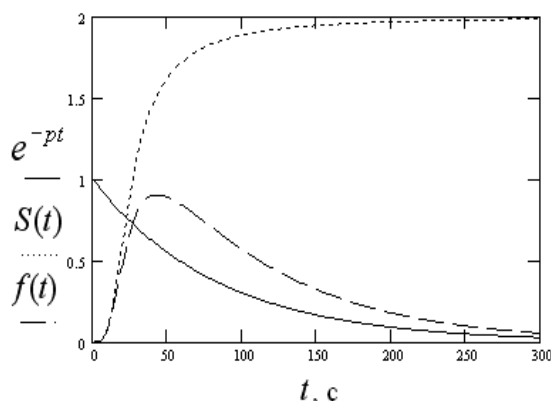


Рис. 1. Зависимость интегральных характеристик температуры исследуемого образца при тепловом воздействии постоянной мощности

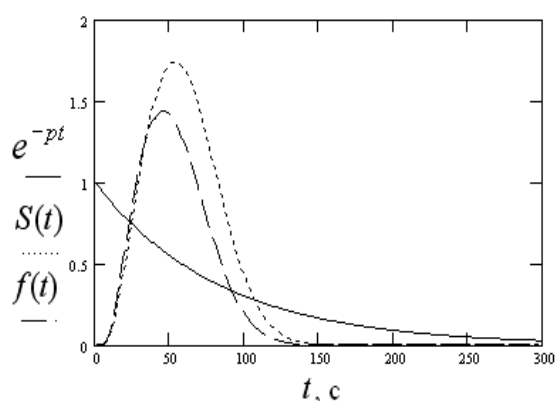


Рис. 2. Зависимость интегральных характеристик температуры исследуемого образца при импульсном тепловом воздействии

Однако при этом должен постоянно во времени действовать источник тепла, что приводит к нарушению условий полуограниченности образцов небольших изделий, а также создает необходимость постоянного контроля во время эксперимента не только температуры, но и теплового потока, и, следовательно, предполагает использование достаточно мощной измерительно-вычислительной системы с большой оперативной памятью для хранения экспериментальной информации. Если ограничить время действия теплового потока до момента времени t_2 , причем $t_2 \ll t_1$, то в данном случае, как видно из рисунка 2, подынтегральная функция $f(t)$ будет намного быстрее стремиться к нулю, что позволяет значительно сократить эксперимент, т.е. проводить

действительно экспресс-измерения, а также повысить точность расчета интегральных характеристик температуры за реально короткое время и теплового потока при определении оптимального значения параметра p . Предполагаем, что в эксперименте выполняются следующие условия:

- исследуемое тело по отношению к тепловому воздействию является полуограниченным $0 \leq z < \infty$, $0 \leq r < \infty$ (рисунок 3);

- тепловой поток постоянной по координате плотности $q(t, r) \equiv q(t)$ подводится к телу через круглый участок $0 \leq r < R$ поверхности $z=0$ (рисунок 3);

- тепловой поток ограничен во времени $q(t) = \begin{cases} q(t) & \text{при } t \leq t_2, \\ 0 & \text{при } t > t_2; \end{cases}$

- тело имеет постоянную начальную температуру (считаем ее равной нулю).

Таким образом, в разрабатываемых методах и устройствах предполагаем, что тепловое воздействие создается ограниченным во времени тепловым потоком.

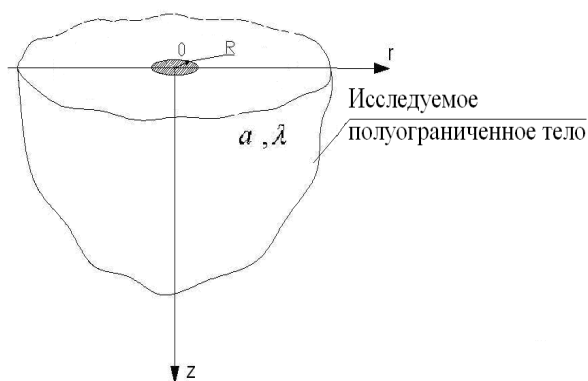


Рис. 3 Физическая модель теплового процесса в нагреваемом теле

При указанных допущениях температурное поле в исследуемом полуограниченном теле будет описываться решением следующей осесимметричной краевой задачи:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial U(t, r, z)}{\partial t} = \frac{\partial^2 U(t, r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U(t, r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 U(t, r, z)}{\partial z^2}, \quad (2)$$

$$(t > 0, 0 \leq r < \infty, 0 \leq z < \infty);$$

$$U(0, r, z) = 0; \quad (3)$$

$$U(t, r, z) = 0 \text{ при } r, z \rightarrow \infty; \quad \left. \frac{\partial U(t, r, z)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4)$$

$$\lambda \left. \frac{\partial U(t, r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -q_1(t, r) & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ 0 & \text{при } r > R; \end{cases} \quad q_1(t, r) = \begin{cases} q(t) & \text{при } t \leq t_2, \\ 0 & \text{при } t > t_2. \end{cases} \quad (5)$$

Применяем к задаче (2) - (5) интегральное преобразование Лапласа по координате времени t , предполагая, что при нагреве функция $U(t, r, z)$ непрерывна и имеет непрерывные производные по координатам r и z в области, $0 \leq r < \infty$, $0 \leq z < \infty$. Получаем уравнение:

$$\frac{p}{a} \cdot U^*(p, r, z) = \frac{\partial^2 U^*(p, r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U^*(p, r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 U^*(p, r, z)}{\partial z^2}, \quad (6)$$

с граничными условиями

$$U^*(p, r, z) = 0 \text{ при } r, z \rightarrow \infty; \quad \left. \frac{\partial U^*(p, r, z)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (7)$$

$$\lambda \left. \frac{\partial U^*(p, r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -(1 - e^{-t_2 \cdot p}) \cdot q^*(p, r) & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ 0 & \text{при } r > R; \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{где } U^*(p, r, z) = \int_0^\infty e^{-p \cdot t} \cdot U(t, r, z) dt, \quad q^*(p, r) = \int_0^\infty e^{-p \cdot t} \cdot q(t, r) dt, \quad p > 0.$$

Применяем к (6) - (8) интегральное преобразование Ханкеля по координате r и, используя его свойства [7], получаем дифференциальное уравнение второго порядка в полных производных:

$$\frac{d^2 \tilde{U}^*(p, \xi, z)}{dz^2} - \xi^2 \cdot \tilde{U}^*(p, \xi, z) - \frac{p}{a} \cdot \tilde{U}^*(p, \xi, z) = 0 \quad (9)$$

с граничными условиями

$$\tilde{U}^*(p, \xi, z) = 0 \text{ при } z \rightarrow \infty \text{ и } \lambda \left. \frac{\partial \tilde{U}^*(p, \xi, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = -(1 - e^{-t_2 \cdot p}) \cdot \tilde{q}^*(p, \xi), \quad (10)$$

$$\text{где } \tilde{U}^*(p, \xi, z) = \int_0^\infty r \cdot U^*(p, r, z) \cdot J_0(\xi \cdot r) dr, \quad \tilde{q}^*(p, \xi) = \int_0^\infty r \cdot q^*(p, r) \cdot J_0(\xi \cdot r) dr,$$

$\xi \geq 0$ - параметр интегрирования Ханкеля, J_0 - функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

Решая уравнение (9) с учетом условий (10), а также, учитывая, что информация снимается только с поверхности исследуемого тела, для $z=0$ находим зависимость поверхностно-временной интегральной характеристики температуры образца $\tilde{U}^*(p, \xi, 0)$ с поверхностно-временной интегральной характеристикой теплового потока $\tilde{q}^*(p, \xi)$:

$$\tilde{U}^*(p, \xi, 0) = \frac{\tilde{q}^*(p, \xi) \cdot (1 - e^{-t_2 \cdot p})}{\lambda \cdot b}, \quad b = \sqrt{\xi^2 + \frac{p}{a}}. \quad (11)$$

Предполагаем, что в эксперименте тепловой поток, подводимый к кругу поверхности $z=0$, имеет постоянную плотность по координате r . Тогда, учитывая свойства функции Бесселя при преобразовании Ханкеля для постоянной величины, получим следующее выражение для поверхностно-временной интегральной характеристики теплового потока

$$\tilde{q}^*(p, \xi) = \frac{q^*(p) \cdot R}{\xi} J_1(R \cdot \xi), \quad (12)$$

где J_1 - функция Бесселя первого рода первого порядка.

Подставив (12) в (11) и применив к полученной зависимости обратное преобразование Ханкеля [7], находим связь временной интегральной характеристики температуры поверхности $z=0$ с временной интегральной характеристикой теплового потока:

$$U^*(p, r, 0) = \frac{q^*(p)(1 - e^{-t_2 \cdot p}) R}{\lambda} \int_0^\infty \frac{1}{b} J_1(R \cdot \xi) \cdot J_0(r \cdot \xi) d\xi.$$

В разрабатываемых методах и устройствах неразрушающего контроля теплофизических свойств основная информация о температуре поверхности снимается в виде:

$$S(t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R U(t, r, 0) \cdot r dr. \quad (13)$$

С учетом (3.13) временная интегральная характеристика температуры круга радиусом поверхности R исследуемого тела будет иметь вид

$$S^*(p) = \frac{2 \cdot q^*(p)(1 - e^{-t_2 \cdot p})}{\lambda} \int_0^\infty \frac{1}{b \cdot \xi} J_1^2(R \cdot \xi) d\xi. \quad (14)$$

Для нахождения расчетных зависимостей вводим в формулу (14) безразмерную переменную

$$g(p) = \frac{p \cdot R^2}{a} \quad (15)$$

и обозначаем интеграл

$$\int_0^\infty \frac{J_1^2(\mu) d\mu}{\sqrt{\mu^2 + g(p) \cdot \mu}} = V(g(p)), \quad (16)$$

где $\mu = R \cdot \xi$. После чего выражение (14) преобразуется в следующее:

$$S^*(p) = \frac{2 \cdot R \cdot q^*(p)(1 - e^{-t_2 \cdot p})}{\lambda} V(g(p)). \quad (17)$$

По методике, используемой в [8], для двух значений параметра интегрирования p и $(k \cdot p)$, ($k > 1$), получим уравнение неразрушающего контроля параметра $g(p)$:

$$\frac{S^*(p) \cdot q^*(k \cdot p)(1 - e^{-t_2 \cdot k \cdot p})}{S^*(k \cdot p) \cdot q^*(p)(1 - e^{-t_2 \cdot p})} = \frac{V(g)}{V(k \cdot g)} \equiv \Phi(g, k). \quad (18)$$

Левая часть уравнения (16) определяется расчетным путем на основании результатов эксперимента. Правая часть этого уравнения не зависит от экспериментальных данных. Функция $\Phi(g, k)$ задается заранее для определенного k . Из зависимости $\Phi(g, k) = \frac{V(k \cdot g)}{V(g)}$ при заданном фиксированном

k определяется g , по численному значению которого находится величина **температуропроводности**

$$a = \frac{p \cdot R^2}{g}. \quad (19)$$

Величину **теплопроводности** материала находим из (15) по формуле:

$$\lambda = \frac{2 \cdot R \cdot q^*(p)(1 - e^{-t_2 \cdot p})}{S^*(p)} V(g(p)). \quad (20)$$

Для расчета величин теплопроводности и температуропроводности по формулам (18), (19) и (20) требуется экспериментальное определение теплового потока, направленного в исследуемое тело. Это связано с решением трудной технической задачи создания малоинерционного датчика теплового потока и внедрения его в конструкцию прибора.

Значение **удельной объемной теплоемкости** по формуле:

$$c\rho = \lambda a. \quad (21)$$

Проведенные исследования [6] и обзор специальной литературы показали, что для биологических материалов: на различных этапах их производства и хранения возможны следующие диапазоны: теплопроводности $0,6 - 3 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; температуропроводности $(0,3 - 1,2) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; в каждом образце, на поверхности можно выделить плоский круглый участок площадью не менее $2 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, являющийся гранью некоторого объема высотой от $1 \times 10^{-2} \text{ м}$ без полостей и отверстий.

Таким образом, разрабатываемые методы и средства теплофизического контроля должны быть ориентированы на измерение эффективных ТФС образцов малых размеров без нарушения их целостности и эксплуатационных характеристик, а также позволять проводить экспресс-измерения, что сохраняет их исходные биологические свойства. Моделирование таких образцов полуограниченными в тепловом отношении телами позволяет получить аналитически точные и достаточно простые расчетные зависимости без учета их сложной геометрической формы и характеристик теплообмена с окружающей средой. Участок поверхности в виде круга, через который производится, нагрев и с которого снимается информация о температуре и тепловом потоке, дает возможность простой реализации и математического описания теплового процесса в твердом полуограниченном теле. Воздействуя теплом через такой участок поверхности исследуемого тела, в нем будет создан многомерный тепловой процесс, и тогда для восстановления значений величин теплопроводности и температуропроводности необходимо решать многомерную инверсную краевую задачу теплопроводности.

Вычисление по формуле (14) проводится в автоматизированных установках, использующих ПК, где вычисление интегральной характеристики

удобнее и точнее проводить по следующей методике: по измеренным значениям температуры $S(t)$ в течение всего времени нагрева вычисляют скорость изменения температуры, прекращают эксперимент по достижении заданной минимальной скорости изменения температуры $V(t) \leq 10^{-4}(\text{K/c})$. Анализ решения задачи теплопроводности показал, что при нагреве поверхности постоянным тепловым потоком, температура будет стремиться к стационарному состоянию, т. е. при $t \rightarrow \infty$, $S(t) = S_{\kappa}$. Тогда можно определить такой момент времени t_{κ} , когда с достаточно высокой точностью можно значение ВИХ температуры записать в виде определенного интеграла:

$$S^*(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} S(t) dt = \int_0^{t_{\kappa}} e^{-pt} S(t) dt + \frac{S_{\kappa}}{p} e^{-pt_{\kappa}}$$

Численное значение данного интеграла будет рассчитываться по измеренным в эксперименте значениям $S(t)$. Для расчета ПВИХ нам необходимо определить численное значение параметра p . Так как при $t = t_{\kappa}$ температура достигает стационарного значения $S_{\kappa} \leq 10^{-4}$, то величина p будет такой, что подинтегральная функция $\int_0^{t_{\kappa}} e^{-pt} S(t) dt = S^*(p)$.

Для реализации описанного метода разработана автоматизированная система контроля (АСК) ТФС, реализующая представленный метод, состоит из следующих основных функциональных блоков: объект контроля 1, тепловизор 2, адаптер 3, персональный компьютер 4, блок управления 5, блок питания 6, лазер 7, (рис. 4).

Лазер имеет максимальную выходную мощность 0,5 Вт и длину волны 405 нм. Фокусировка лазера позволяет получить световое пятно диаметром от нескольких десятых долей миллиметра, до 10 мм на расстоянии от 10 мм до 200 мм до поверхности объекта. Блок управления мощностью лазера позволяет управлять выходной мощностью с помощью широтно-импульсной модуляции.

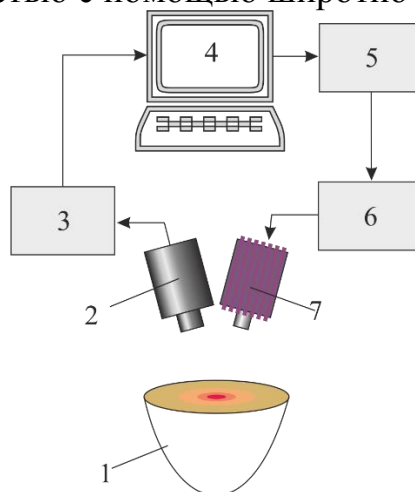


Рис. 4 Измерительная установка

Для получения первичной тепловой информации с поверхности тела используется тепловизор производства фирмы FLIR модели A35. Тепловизор предназначен для систем технического зрения и может формировать видеопоток со скоростью до 60 кадров в секунду. Программное обеспечение, разработанное в среде графического программирования LabVIEW 2016, принимает изображение с тепловизора, покадрово анализирует его с применением технологий машинного зрения NI Vision и с помощью вычислений в результате выдает значение интегральной температуры на поверхности объекта.

При проведении эксперимента в качестве исследуемого объекта был использован образец из эталонного материала – полиметилметакрилат (органическое стекло). Нагрев производился лучом лазера на максимальной мощности 0,5 Вт на расстоянии 15 см от объекта в течение 5 секунд. Полученное с тепловизионной камеры изображение показано на рис. 6. На изображении видно пятно нагрева от воздействия лазерного луча. Применение системы технического зрения позволяет проводить анализ полученных изображений в автоматическом режиме и производить расчет теплофизических свойств (19) – (21) на основе полученной информации. Программное обеспечение измерительной установки разработано с применением технологий виртуальных приборов (ВП) в среде графического программирования LabView 2016 MY RIO.

Важнейшей задачей в настоящее время является развитие базового измерительного алгоритмического обеспечения процессорных измерительных средств, адекватного их техническим возможностям. Исходная концепция при этом заключается в необходимости возможно более полного использования имеющейся априорной информации о свойствах объекта измерений, условиях измерительного эксперимента, результатах вспомогательных и промежуточных измерений [11].

Список литературы:

1. Колесник, А.А. Факторы длительного хранения плодов и овощей / А.А. Колесник. - М.: Госторгиздат, 1959. — 356 с.
2. Метлицкий, Л.В. Биохимия плодов и овощей / Л.В. Метлицкий.- М.: Экономика, 1970. — 271 с.
3. Жадан В. З. Теплофизические основы хранения сочного растительного сырья на пищевых предприятиях / В. З. Жадан. — М. : Пищевая промышленность, 1976. —238 с.
4. Пособие по теплотехническому расчету зданий для хранения и переработки картофеля и овощей. – М. – 1988.- 30 с.
5. Гинзбург, А. С. Теплофизические характеристики картофеля, овощей и плодов / А. С. Гинзбург, М. А. Громов. — М. : Агропромиздат, 1987. — 272 с.

6. Мищенко, С.В. Неразрушающий контроль влажности материалов // С.В. Мищенко, , А.А. Чуриков, В.Е. Подольский // Техника в сельском хозяйстве. 1989, № 4. - С. 35 - 38.

7. Ватсон, Г.Н. Теория бесселевых функций. Ч. I. / Г.Н. Ватсон. М.: изд-во иностранной литературы, 1949. - 799 с.

8. Антонова, Л.Л. Теплофизический контроль качества керамических элементов радиотехнического и электротехнического назначения / Л.Л. Антонова, А.А. Чуриков // Состояние и проблемы измерений: сборник 9-ой Всероссийской научно-техн. конф. Москва, 2004. с.175 - 176.

9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М. : Высш. школа, 1967. – 599 с.

10. Антонова, Л.Л. Неразрушающий теплофизический контроль в производстве керамических элементов радиотехнического и электротехнического назначения / Л.Л. Антонова, Чуриков А.А // Повышение эффективности средств обработки информации на базе математического моделирования: материалы докладов VIII Всероссийской науч.-техн. конф., Тамбов, 26-28 апреля 2006 – ТВВАИУРЭ (ВИ). Тамбов, 2006. - с.336 - 340.

11. Цветков Э.И. Процессорные измерительные средства. Л.: Энергоатомиздат Ленингр. Отд-ние, 1989.- 224 с.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

к.т.н. Ходунков В.П.

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ)

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр. д. 19

THERMOPHYSICAL ASPECTS OF PLAYING A UNIT OF TEMPERATURE BY METHODS OF QUANTUM THERMOMETRY

ph.d. Khodunkov V.P.

All-Russian Scientific Research Institute of Metrology
them. DI. Mendeleyev University (VNIIM)

190005, St. Petersburg, 19, Moscovsky pr.

Кратко рассмотрены возможности и пути применения достижений квантовой теплофизики и значимость использования уточненных значений фундаментальных физических констант для повышения точности эталонов основных и производных единиц СИ. Отмечено, что квантовая термометрия является мощной базой развития прецизионного приборостроения. Изложены проблемные аспекты перспектив применения квантовотермодинамических методов для целей воспроизведения и передачи единицы температуры.

Ключевые слова: физические константы, точность, эталон, квантовая метрология, квантовая теплофизика.

The possibilities and ways of applying the achievements of quantum thermophysics and the importance of using refined values of fundamental physical constants are briefly considered for increasing the accuracy of the standards of basic and derived SI units. It is noted that quantum thermometry is a powerful base for the development of precision instrument engineering. The problem aspects of the prospects of using quantum-thermodynamic methods for the purposes of reproducing and transmitting a unit of temperature are described.

Keywords: physical constants, accuracy, standard, quantum metrology, quantum thermophysics.

В настоящее время все более актуальной становится проблема повышения чувствительности и точности измерений физических величин с целью обеспечения достоверной и ранней диагностики различных процессов и сложных технических систем, выполнения требований к качеству продукции.

Одним из перспективных путей решения данной проблемы является использование уточненных значений фундаментальных физических констант

на основании макроскопических явлений квантовой физики, являющихся предметом исследования таких областей науки как квантовая теплофизика и квантовая метрология [1,2]. Данный подход позволит значительно повысить точность эталонов основных и производных единиц СИ и даст мощный толчок развитию прецизионного приборостроения. Квантовая метрология и квантовая термометрия, в частности, обладает столь большим потенциалом, что нуждается в пристальном внимании специалистов. Некоторые ее разделы, особенно, связанные с воспроизведением и передачей единицы температуры, бурно развиваются за рубежом, в результате чего создаются новые типы прецизионных измерительных преобразователей, устройств и систем. В основе разрабатываемых методов и средств измерений квантовой термометрии лежат квантовые и термодинамические процессы в макроскопических квантовых системах, предполагающие использование предсказуемых и управляемых квантовых (радиационных) потоков.

Современный прогресс, достигнутый в фотонике, позволяет надеяться, что в течении ближайших лет будут созданы управляемые радиационные потоки с точно определенным числом фотонов за секунду. Это даёт толчок к развитию метрологии, основанной на новых квантовых эталонах и новых квантовых методах калибровки [3-9]. Грядущее в 2018 году утверждение нового определения единицы температуры – Кельвина - можно рассматривать как крайне важный шаг в будущем фотометрии и радиометрии и в зарождении нового теплофизического направления, дисциплины - квантовой термометрии. Как планируется, новая формулировка Кельвина будет находиться в гармонии с предлагаемыми переопределениями четырех из семи базовых единиц измерения системы СИ (килограмма, ампера, канделы и моля) - в терминах фундаментальных констант.

В классической радиометрии потоков высоких энергий первичная оптическая радиационная шкала для источников и приемников базируется на абсолютном криогенном радиометре с прослеживаемой связью с системой единиц СИ через электрические единицы. Для ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра первичные шкалы основаны на вычисляемых источниках, таких как синхротрон или Планковский излучатель с прослеживаемостью к системе единиц СИ через единицы термометрии, электричества и длины [3-4].

Одна из проблем современной радиометрии вызвана широтой диапазона радиометрических измерений. Динамический диапазон радиометрии распространяется более чем на 13 порядков, поэтому для его реализации используются разные типы инструментов и разные физические принципы. В этой связи для радиометрических величин и радиометрических единиц связь с системой единиц СИ более сложна, особенно для установления такой связи в полном динамическом диапазоне.

Решение обозначенных проблем подразумевает проработку трех основных вопросов.

1. Совершенствование процедуры измерения с использованием абсолютного криогенного радиометра (калориметра) для реализации прямого метода воспроизведения единицы температуры.

2. Совершенствование процедуры измерения с использованием квантовых трап-ловушек на основе фотодиодов со 100% внутренней квантовой эффективностью за счет принципиально новых конструкций и учета дополнительных составляющих погрешности измерений.

3. Практическая реализация приближения к методу счета фотонов (квантов энергии излучения) за счет совместного использования высокоточного лазера и трап-ловушки.

Абсолютный радиометр - приемник с калибровкой методом замещения по электрической мощности, является инструментом, позволяющим обнаружить и оценить уровень падающего инфракрасного излучения и сравнить его с эквивалентным воздействием электрического сигнала, т.е. получить привязку к электрическим единицам системы СИ. Принцип работы абсолютного радиометра состоит в сравнении тепловой эффективности мощности инфракрасного излучения с соответствующим количеством электрической тепловой мощности, что в настоящее время обычно называют электрическим замещением (ЭЗ). Основой концепции ЭЗ является то, что тепловой эффект от воздействия замещающей электрической энергии непосредственно эквивалентен тепловому эффекту от воздействия измеряемой оптической (инфракрасной) мощности, т. е. тепловой поток и тепловые пути от каждого источника энергии непосредственно эквивалентны.

К сожалению, достичь идеальную эквивалентность абсолютного радиометра пока не удастся, что обусловлено следующими причинами:

- потерей мощности оптического излучения за счет его неполного попадания в приемный элемент;
- наличием зонной характеристики приемного элемента (зависимость выходного сигнала от места попадания луча в приемный элемент и относительного распределения мощности по сечению луча);
- неэквивалентностью замещения оптической мощности электрической за счет различия в условиях распространения энергии нагрева, за счет влияния токоподводящих проводов и т.п.;
- влиянием фоновой засветки и других источников помех.

В настоящее время наиболее широко применяются абсолютные радиометры - криогенный радиометр (АКР) [10], применяемый для уровня мощностей порядка нескольких милливатт, и калориметр [11], применяемый для уровня мощностей порядка нескольких ватт или даже нескольких киловатт.

Наиболее часто используемыми источниками в абсолютной радиометрии являются модели черных тел и источники синхротронного излучения (синхротроны) на основе электронных ускорителей. Эти источники фотонов создают оптическое излучение в широком спектральном диапазоне, и их выходная мощность может быть рассчитана из фундаментальных принципов, основанных на знаниях некоторых физических параметров. Источник на основе модели черного тела используется для получения связи уровня его излучения и его температуры, т.е. для получения прослеживаемости к Международной температурной шкале. В связи с этим, по мнению ряда исследователей, перспективным направлением является использование абсолютного криогенного радиометра совместно с излучателем на основе модели четного тела привязанного к тройной точке воды.

Успехи в области лазеростроения позволяют с оптимизмом смотреть на возможность применения стабилизированных по частоте и мощности лазеров в радиометрии и фотометрии, т.е. на использование помещенного в совместное с АКР пространство стабилизированного по частоте и амплитуде лазера. К достоинствам АКР следует отнести высокую чувствительность прибора, низкий фон паразитного излучения и, как результат всего этого, – потенциально высокую точность измерений. К существенным недостаткам АКР следует отнести:

- низкий уровень измеряемых сигналов и узкий их динамический диапазон;
- необходимость применения вакуумирования прибора;
- необходимость использования при работе жидкого гелия.

Все это существенно усложняет и удорожает процесс проведения измерений с использованием АКР. Кроме того, АКР присущи и многие составляющие погрешности измерений характерных для калориметрических измерителей. Имеются в виду описанные выше составляющие погрешности за счет зонной характеристики, неэквивалентности замещения и т.п. Так как криогенный радиометр – сложный измерительный инструмент, связанный с основными единицами системы СИ, и имеет потенциал для неизвестных и, соответственно, неучтенных систематических ошибок, которые затем могут распространяться на все другие радиометрические величины [4]. Поэтому развитие альтернативных методов измерений с сопоставимым уровнем неопределенности, в идеале связанных с фундаментальными константами, позволит проводить более надежные независимые сличения и обеспечение достоверности воспроизведения радиометрических и фотометрических единиц.

Другим, перспективным развитием методов считается использование так называемых предсказуемых квантовых эффективных детекторов (ПКЭД), которые, как прогнозируется, смогут полностью заменить абсолютный радиометр.

Сочетание АКР, модели абсолютно черного тела, квантового детектора и стабилизированного по амплитуде и частоте лазера основывается на следующих основополагающих выводах и соотношениях.

Общеизвестно, что любая материя, обладающая температурой выше абсолютного нуля, излучает электромагнитную энергию. Для специальных видов тел, или, так называемых абсолютно черных тел (АЧТ), излучаемая энергия может быть рассчитана согласно закону излучения Планка, который описывает спектральную плотность энергетической яркости АЧТ как функцию его термодинамической температуры [12]:

$$L_{b,\lambda} = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} \quad (1)$$

где:

$L_{b,\lambda}$ - спектральная плотность энергетической яркости, Вт/м³ или Вт/(м²×нм);

$\varepsilon(\lambda, T)$ — спектральный коэффициент излучения АЧТ ($\varepsilon(\lambda, T) \approx 0,9995$);

λ - длина электромагнитной волны, м;

$h = (6,6260755 \pm 0,00023) \times 10^{-34}$ – постоянная Планка, Дж×с;

$e = 1,602176462(65) \times 10^{-19}$ — элементарный заряд, Кл или (А×с);

$c = 2,99792458 \times 10^8$ — скорость света в вакууме, м/с;

$k = 1,38064852 \times 10^{-23}$ – постоянная Больцмана, Дж/К;

$C_1 = 2\pi hc^2 = 3,74177118 \times 10^{-16}$ — первый коэффициент в законе Планка, Вт×м²;

$C_2 = hc/k = 1,4387752 (25) \times 10^{-2}$ — второй коэффициент в законе Планка, м×К;

комплекс $hc/e = (1239,84193 \pm 0,00005)$, Вт×нм/А;

T — термодинамическая температура, К.

Данное соотношение является основным, используемым в радиометрии.

Согласно квантовой теории Планка спектральная мощность потока излучения АЧТ P_b может быть выражена двумя способами.

В первом способе — через спектральную плотность энергетической яркости:

$$P_b = L_{b,\lambda} \times \lambda \times A_1 \quad (2)$$

Во втором способе — через количество излучаемых в единицу времени фотонов и энергию фотона:

$$P_b = N_{ph} \times hc / \lambda \quad (3)$$

где A_1 — площадь (апертура) излучающей поверхности АЧТ, м²; N_{ph} — количество фотонов, излучаемых за единицу времени с поверхности A_1 , фотон/с; комплекс hc/λ — энергия одного фотона, Дж.

Первое из указанных двух, соотношение (2), - используется при измерении (воспроизведении) термодинамической температуры АЧТ абсолютным

криогенным радиометром, в принцип действия которого положено преобразование энергии падающего фотона в энергию фонона, т. е. - электромагнитной волны в звуковую волну, в результате которого, согласно квантовой теории теплоемкости Эйнштейна, изменяется (увеличивается) теплоемкость тела, на которое падает излучение. Изменение теплоемкости тела (приемного элемента АКР) вызывает увеличение его температуры, которое измеряется на основе принципа электрического замещения мощности. При данном способе измерения термодинамической температуры ее основная расчетная формула находится из соотношения, связывающего измеренную по методу электрического замещения мощность падающего на приемник АКР излучения P_{in} со спектральной плотностью энергетической яркости АЧТ $L_{b,\lambda}$:

$$P_{in} = I_{CR} / S_{CR}(\lambda) = L_{b,\lambda} \times \lambda \times A_1 \times F_{A1-A2} \times \varepsilon_{CR}(\lambda, T) \times \eta_{OS}(\lambda), \quad (4)$$

где I_{CR} — ток электрического замещения криогенного радиометра АКР, А; $S_{CR}(\lambda)$ — спектральная чувствительность АКР, А/Вт; F_{A1-A2} — конфигурационный фактор оптической системы измерения (рисунок 1); $\varepsilon_{CR}(\lambda, T) \approx 0,9999$ — спектральный коэффициент поглощения излучения приемного элемента АКР [10]; $\eta_{OS}(\lambda)$ — коэффициент пропускания монохроматического излучения оптической системой. Конфигурационный фактор F_{A1-A2} по своей физической сути определяет закономерность уменьшения плотности энергии с увеличением расстояния от источника излучения, находится как отношение 2-х телесных углов, вписанных внутрь входной и выходной апертур оптической системы, и определяется их геометрическими параметрами: радиусами и расстоянием между ними (рисунок 1).

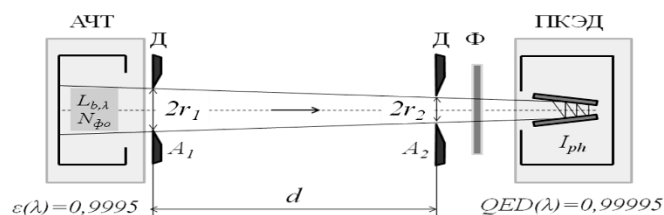


Рис. 1. Обобщенная структурная схема радиометрической системы:

Д- диафрагма, Ф – поляризационный фильтр, $A_{1,2}$ – апертуры.

$$F_{A1-A2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(r_1^2 + r_2^2 + d^2) - \sqrt{(r_1^2 + r_2^2 + d^2)^2 - 4r_1^2 r_2^2}}{r_1^2} \right\}. \quad (5)$$

В рассматриваемой проблеме воспроизведения единицы термодинамической температуры и построения температурной шкалы главная роль отводится радиометрической системе, основными компонентами которой являются: источник излучения — АЧТ и приемник излучения — либо абсолютный криогенный радиометр, либо, как предлагается рядом

исследователей, предсказуемый квантовый эффективный детектор с известной (априорно предсказанной) спектральной чувствительностью. В общем виде схематическая структура такой радиометрической системы имеет вид, представленный на рисунке 1.

Воспроизведение и передача единицы температуры по тепловому излучению радиационным прямым методом выполняется в четыре этапа:

1. Измерение мощности стабилизированного лазера абсолютным криогенным калориметром.

2. Калибровка специального приемника излучения (трап-детектора, ПКЭД) лазером по мощности.

3. Калибровка специального источника излучения (лазер с интегрирующей сферой) трап-детектором по мощности.

4. Передача единицы температуры, рассчитанной по мощности специального источника излучения (лазера с интегрирующей сферой), эталонному радиационному термометру.

В случае использования в качестве приемника излучения ПКЭД спектральная мощность падающего на него излучения $P_{in}(\lambda)$, выраженная через фототок I_{photo} , определяется по соотношению:

$$P_{in}(\lambda) = I_{photo} / S_D(\lambda) \quad (6)$$

где $S_D(\lambda)$ — спектральная чувствительность детектора ПКЭД, А/Вт; $I_{photo} = I_{photo}^* - I_{dark}$; I_{photo}^* — регистрируемый фототок, А; I_{dark} — темновой ток фотодиода(ов), А.

Вывод соотношения, связывающего термодинамическую температуру излучателя АЧТ и регистрируемую силу фототока ПКЭД.

Регистрируемая мощность P_{in} падающего на фотодетектор излучения равна:

$$P_{in} = P_b \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED = N_{ph} \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED \times hc / \lambda \quad (7)$$

где QED — квантовая эффективность фотодетектора (для ПКЭД $QED = 0,99995$). Искусственно умножим правую часть соотношения на e/e (e — элементарный заряд), получаем

$$P_{in} = N_{ph} \times e \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED \times hc / \lambda e \quad (8)$$

В данном соотношении выделяются два комплекса:

$$I_{photo} = N_{ph} \times e \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED \quad \text{и} \quad S_D^*(\lambda)^{-1} = hc / \lambda e \quad (9)$$

которые согласуются с соотношением (6), в котором: $S_D^*(\lambda)$ — спектральная чувствительность идеального фотодетектора, обладающего $QED=1,0$; комплекс $N_{ph} \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED = N_{ph}^{in}$ — количество фотонов, падающих на поверхность фотодетектора за единицу времени. Выразив из соотношения (9) параметр N_{ph} и подставив его в соотношение (3) получаем соотношение для мощности потока излучения АЧТ:

$$P_b = N_{ph} \times hc / \lambda = I_{photo} \times hc / (\lambda e \times F_{A1-A2} \times \eta_{OS}(\lambda) \times QED) \quad (10)$$

Решая данное уравнение (10) совместно с (2) и (1) относительно температуры T получаем искомое соотношение:

$$T = \frac{C_2}{\lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{2\pi \cdot c \cdot e \cdot QED \cdot \eta_{OS} \cdot A_1 \cdot F_{A1-A2}}{\lambda^3 \cdot I_{photo}} \right)} \quad (11)$$

которое, с учетом значений физических констант c , e , C_2 , принимает вид:

$$T = \frac{1,4387752 \cdot 10^{-2}}{\lambda \cdot \ln \left(1 + 3,017942 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{QED \cdot \eta_{OS} \cdot A_1 \cdot F_{A1-A2}}{\lambda^3 \cdot I_{photo}} \right)} \quad (12)$$

Система уравнений (1),(2) и (10) физически означает, что мощность, измеренная квантовым детектором, эквивалентна мощности, падающей на приемник от Ламбертова излучателя на той же длине волны в заданном телесном угле и направлении визирования, или иначе - регистрируемый фототок детектора является мерой спектральной энергетической яркости монохроматического излучения и, в конечном счете, - мерой искомой термодинамической температуры.

Выполним анализ физических величин, входящих в расчетное соотношение (11).

Наиболее важным с точки зрения сведения к минимуму неопределенности измерений является точное знание параметра — квантовой эффективности фотодетектора QED , которая при комнатных температурах близка к $QED \approx 0,99995$. QED - физическая величина, характеризующая фоточувствительность детектора, равная отношению числа фотонов, поглощение которых приемным элементом детектора вызвало образование носителей заряда, к общему числу поглощенных фотонов. Квантовая эффективность фотодетектора выражается в % или в относительных единицах и рассчитывается по соотношению:

$$QED = [1 - \delta(\lambda)] \times [1 - \rho(\lambda)] \quad (13)$$

в котором: $\delta(\lambda)$ — коэффициент спектральных потерь за счет внутреннего квантового дефицита фотодиодов; $\rho(\lambda)$ — коэффициент спектральных потерь за счет отражения ПКЭД.

Другой важной характеристикой ПКЭД, входящей в практическую расчетную формулу для температуры (см. соотношения (10), (11)) является априорно прогнозируемая спектральная чувствительность $S_{Dp}(\lambda)$, которая рассчитывается по соотношению:

$$S_{Dp}(\lambda) = e\lambda/hc \times QED = e\lambda/hc \times [1 - \delta(\lambda)] \times [1 - \rho(\lambda)] \quad (14)$$

С учетом конкретных значений фундаментальных констант и ввиду малости коэффициентов $\rho(\lambda)$, $\delta(\lambda)$ соотношение (14) может быть представлено в виде:

$$S_{Dp}(\lambda) = \lambda \times [1 - (\delta(\lambda) + \rho(\lambda))]/1239,84193 \quad (15)$$

Для примера, приведем количественные значения спектральной чувствительности ПКЭД $S_D(\lambda) \equiv S_{Dr}(\lambda)$ для двух длин волн — 532 нм и 800 нм, полученные экспериментальным путем разработчиками ПКЭД для комнатной температуры [13]:

длина волны $\lambda=532$ нм: $\rho(\lambda)=6,62\pm0,05$ ppm, $\delta(\lambda)=9^{+130}_{-7}$ ppm $\rightarrow S_D(\lambda)=0,429080$ А/Вт; квантовая эффективность ПКЭД $QED=0,99998$;

длина волны $\lambda=800$ нм: $\rho(\lambda)=37\pm16$ ppm, $\delta(\lambda)=11^{+180}_{-9}$ ppm $\rightarrow S_D(\lambda)=0,645212$ А/Вт; квантовая эффективность ПКЭД $QED=0,99995$.

Таким образом, можно считать, что стандартная неопределенность измерения термодинамической температуры за счет составляющих $S_D(\lambda)$ и QED при использовании ПКЭД не превышает 100 ppm. В этой связи можно ожидать, что сравнение разработанного ПКЭД с криогенным радиометром даст низкую неопределенность порядка 30 ppm [14].

Установление пределов воспроизводимых температур целиком и полностью зависит от ожидаемого уровня измеряемого токового сигнала фотодиодов, образующих трап-детектор и их фактического темнового тока. Величины темновых токов, примененных в ПКЭД фотодиодов, находятся в пределах $I_{dark}=16-30$ нА, а их максимальные значения могут достигать $I_{dark,max}=1200$ нА. Именно поэтому исследование темновых токов ПКЭД является одной из самых важных и первоочередных задач, решаемых в рамках проблемы создания нового эталона температуры. От этого зависит последующий подбор размеров оптических элементов – диаметров апертур и расстояния между ними, в свою очередь, определяющих мощность потока излучения, падающего в ПКЭД, и генерируемый им фототок.

Другим важным аспектом применения квантовых детекторов является выбор оптимальных для измерения длин волн. В отличие от криогенного радиометра в случае использования ПКЭД в качестве эталона спектральный состав падающего излучения значимо влияет на точность измерений. Главным образом, это влияние заключается в явно выраженной спектральной зависимости отражательной способности ПКЭД и, соответственно – его внешней квантовой эффективности.

При выборе рабочих длин волн необходимо также иметь в виду, что в волновом диапазоне 500÷600 нм отношение генерируемых фотодиодами ПКЭД фототоков существенно выше, чем в других волновых диапазонах и меняется от минимума $(I_{photo1}/I_{photo2})_{min}=6$ до максимума $(I_{photo1}/I_{photo2})_{max}=18$. При этом, на максимуме (длина волны $\lambda\approx 532$ нм) при минимальных температурах ~ 1357 К второй фотодиод фактически выполняет лишь функцию отражающей пластины, генерируемый им ток слишком мал для точной регистрации. Поэтому, по всей видимости, традиционно используемые в радиометрии длины волн $\lambda=656,3$ нм и $\lambda=950$ нм, для которых $I_{photo1}/I_{photo2}\approx 5\div 6$, являются

оптимальными с точки зрения компромисса между отражательными потерями и соотношения сигнал-шум ПКЭД.

Выше кратко показана лишь часть современных аспектов квантовой термометрии.

Анализ достигнутого уровня развития квантовой термометрии выявил следующие первоочередные задачи, подлежащие скорейшему разрешению:

1. Разработка первичных эталонов для абсолютной радиометрии с неопределенностью 1 ppm в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн с помощью применения предсказуемых квантовых детекторов, оптимизации измерений при низких температурах и их предсказуемости путем 3D-моделирования за счет:

- улучшения качества моделирования и учета потерь носителей заряда квантовых детекторов;

- проектирования и изготовления специальных фотодиодов с близкой к единице внутренней квантовой эффективностью, например - фотодиодов нового поколения, основанных на применении наноструктурированной поверхности, обеспечивающей величину квантового выхода одиночного фотодиода ~96% [15]. Применение данных фотодиодов в структуре ПКЭД в дальнейшем может значительно повысить его квантовую эффективность и заметно снизить неопределенность измерений;

- ожидаемой сверхнизкой неопределенности измерений с использованием усовершенствованных криогенных радиометров, основанных на принципе электрического замещения;

- оценки стабильности квантовых детекторов в течение длительного времени.

2. Установление прослеживаемости к спектральной радиометрии путем применения первичных эталонов, работающих при комнатной температуре, в том числе:

- прослеживаемость радиометрии и фотометрии при неопределенности 100 ppm;

- разработка моделей и вопросов, связанных с поляризацией излучения;

- широкий динамический диапазон квантовых детекторов;

- оценка надежности эталонов и их стабильность во времени;

- оценка простоты использования;

- распространение использования предсказуемых квантовых детекторов комнатной температуры в метрологические учреждения, которые не имеют доступа к криогенным радиометрам, и в промышленность для сокращения цепочки прослеживаемости на региональном и международном уровнях.

По результатам выполнения научных исследований и разработок ожидается, что можно будет достичь значений неопределенности много ниже 0,1% при комнатной температуре, т.е. такой неопределенности, которая в

настоящее время требуется для большинства радиометрических применений в области здравоохранения, контроля окружающей среды и промышленности.

Таким образом, радиометрическое сообщество готово разработать новые самокалибрующиеся приборы, что потенциально снизит необходимость изъятия инструментов из их применения для калибровки.

Список литературы:

1. Ройтман М.С. Квантовая метрология // Датчики и системы. – 2005. - № 6. – С.50-61.
2. Походун А.И. О стратегии развития метрологического обеспечения измерений температуры и теплофизических величин в России // Приборы. - 2015. - № 8. – С. 1-6.
3. X. Zheng, H. Wu, J. Zhang a. o. High-Accuracy Primary and Transfer Standards for Radiometric Calibration //Chinese Science Bulletin, v. 45, N. 21, November 2000, - P.2009 - 2013.
4. Основы оптической радиометрии / Под ред. проф. А.Ф. Котюка.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 544 с.
5. Howard W. Yoon The realization and the dissemination of thermodynamic temperature scales. Metrologia 43, (2006).- P.22–S26, doi:10.1088/0026-1394/43/2/S05.
6. J. C. Zwinkels, E. Ikonen, N. P. Fox, G. Ulm, M. L. Rastello Photometry, radiometry and ‘the candela’: evolution in the classical and quantum world // Metrologia. - 2010. - №47. - P.15-32.
7. Timo D’onsberg, Tomi Pulli, Tuomas Poikonen, Hans Baumgartner, Anna Vaskuri, Meelis Sildoja, Farshid Manoocheri, Petri Kärh a and Erkki Ikonen New source and detector technology for the realization of photometric units. - Metrologia 51 (2014) S276–S28, doi:10.1088/0026-1394/51/6/S276.
8. S. G. R. Salim, S. Briaudeau, F. Bourson, B. Rougi , D. Truong, O. Kozlova, J-M. Coutin and M. Sadli A reference radiance-meter system for thermodynamic temperature measurements. - Metrologia, 53 (2016) 945–955, doi:10.1088/0026-1394/53/3/945..
9. Publishable JRP Summary Report for JRP SIB57 NEWSTAR “New Primary Standards and Traceability for Radiometry”, may 2016. – 5 p. Publishable JRP Summary for Project T1-J2.3 (Qu-candela).
10. Криогенный радиометр CryoRad III, 1.www.L-1.biz.
11. Котюк А.Ф. и др. Обеспечение единства измерений мощности лазерного излучения // Измерительная техника, 2005 г., № 11, с. 20 - 23.
12. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. - Москва: Мир, 1975. - 934 с.
13. Meelis Sildoja, Farshid Manoocheri, Mikko Merimaa, Erkki Ikonen, Ingmar M uller, Lutz Werner, Jarle Gran, Toomas K ubarsepp, Marek Sm id and Maria Luisa

Rastello Predictable quantum efficient detector: I. Photodiodes and predicted responsivity. - Metrologia, 50 (2013) 385–394, doi:10.1088/0026-1394/50/4/385.

14. Ingmar M^uller, Uwe Johannsen, Ulrike Linke, Liana Socaciu-Siebert, Marek Sm^uid, Geiland Porrovecchio, Meelis Sildoja, Farshid Manoocheri, Erkki Ikonen, Jarle Gran, Toomas K^uubarsepp, Giorgio Brida and Lutz Werner Predictable quantum efficient detector: II. Characterization and confirmed responsivity. - Metrologia, 50 (2013) 395–401, doi:10.1088/0026-1394/50/4/395.

15. Mikko A. Juntunen, Juha Heinonen, Ville Vähänissi, Päivikki Repo, Dileep Valluru and Hele Savin Near-unity quantum efficiency of broadband black silicon photodiodes with an induced junction // NATURE PHOTONICS/ADVANCE ONLINE PUBLICATION: Department of Micro and Nanosciences, Aalto University, Tietotie 3, Espoo 02150, Finland. - 2016. – 6 p., www.nature.com/naturephotonics

ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ И СВЕРХМАЛЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОПРОТИВЛЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

к.т.н. Ходунков В.П.

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ)

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр. д. 19

MEASUREMENT OF SMALL AND SUPERMAIL ELECTRICAL RESISTANCE OF MATERIALS AND PRODUCTS

ph.d. Khodunkov V.P.

All-Russian Scientific Research Institute of Metrology
them. DI. Mendeleyev University (VNIIM)

190005, St. Petersburg, 19, Moscowsky pr.

Приведены описание экспериментальной установки и краткая методика выполнения измерений малых и сверхмалых электрических сопротивлений. В качестве примера представлены результаты измерений удельного электрического сопротивления пирографитовых колец, используемых в качестве нагревательных элементов высокотемпературного черного тела типа BB3500YY.

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление, эталонная термометрия, инфракрасная радиометрия, прикладная пирометрия.

A description of the experimental setup and a brief methodology for performing measurements of small and very small electrical resistances are given. As an example, the results of measurements of the specific electrical resistance of pyro graphite rings used as heating elements of a high-temperature blackbody of the BB3500YY type are presented.

Keywords: specific electrical resistance, reference thermometry, infrared radiometry, applied pyrometry.

Общеизвестно, что одной из составляющих проблемы дальнейшего повышения точности в эталонной термометрии является задача создания равномерного теплового поля в рабочей зоне размещения ампул, применяемых для воспроизведения реперных температурных точек [1]. Здесь необходимо отметить, что если для низких и средних температур (контактная термометрия) данная проблема представляется практически решенной, то в области высоких температур – положение иное, достигнутые результаты нельзя признать предельно-возможными для современного мирового уровня науки и техники.

Данным фактом объясняется стремление разработчиков создавать новые модели абсолютно черных тел (АЧТ) с улучшенными метрологическими

характеристиками. Наибольшие успехи в решении данного вопроса в последнее десятилетие достигнуты в ВНИИОФИ, в частности – разработаны конструкции высокотемпературных излучателей типа ВВ14; ВВ2500; ВВ3200; ВВ3500 и другие [2]. Указанные излучатели хорошо зарекомендовали себя на практике и поэтому широко используются ведущими метрологическими центрами. Новизной в данных технических решениях является применение нагревателей сопротивления, выполненных в виде набора колец [3] из высокоориентированного пирографита марки ПВ-1 [4], благодаря чему предоставляется уникальная возможность постоянного совершенствования эталонной модели АЧТ с целью выравнивания температурного поля в излучающей полости и, в конечном счете, повышения точности воспроизведения температуры.

ВНИИОФИ успешно снабжает метрологические центры данной продукцией, в комплект поставки которой входят – собственно модель АЧТ, блок питания, набор запасных пирографитовых колец для нагревателя, ячейка для измерения сопротивления пироколец. При всех положительных характеристиках рассматриваемого оборудования, следует выделить определенный недостаток, носящий скорее технологический характер, а именно - отсутствие четко прописанной методики укладки пирографитовых колец для формирования равномерного температурного поля. По своей сути указанный недостаток противоречив и носит двойственный характер: с одной стороны он не логичен с позиций методологии обеспечения единства измерений и поэтому регрессивен, с другой – не ограничивает исследователей в определенных рамках и позволяет искать новые решения, что, безусловно, является прогрессивной составляющей разработки АЧТ в целом. Однако, поиск и подбор оптимальной схемы размещения колец немыслим без точного знания значений их удельного электрического сопротивления.

Отделом эталонов и научных исследований в области термодинамики ФГУП ВНИИМ им. Д.И.Менделеева излучатель ВВ3500 УУ используется в качестве составной части государственного первичного эталона температуры ГЭТ 34-2007. Следуя главной задаче метрологии температурных измерений - повышении точности воспроизведения единицы температуры, сотрудниками отдела ведутся научно-исследовательские работы по достижению максимальной равномерности температурного поля в рабочей зоне (в тигле) данного излучателя и их составная часть – получение достоверных данных об удельном электрическом сопротивлении пирографитовых колец.

Как оказалось, поставляемый разработчиком блок измерения сопротивлений ввиду больших значений контактного сопротивления между испытываемым образцом и электродами (сопоставимых с сопротивлением образца) и его нестабильности не позволяет получать точные результаты.

Кроме этого, контактный узел - измерительный электрод-исследуемый материал (пирографитовое кольцо) представляет собой не что иное, как термическую пару (термопару), а два таких узла, объединенных вместе – дифференциальную термопару, которая в случае наличия разности температуры между торцами изделия (столбика материала) в виде помехи будет накладываться на измеряемый полезный сигнал. При измерении малых и сверхмалых сопротивлений, когда для измерений используются большие измерительные токи и имеет место заметный нагрев изделия, - вклад данного фактора весом и значимо снижает точность измерений, либо совсем не позволяет выполнить измерения.

С целью устранения указанных негативных факторов в лаборатории эталонов и научных исследований в области инфракрасной радиометрии и прикладной пирометрии ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» выполнено усовершенствование измерительного блока, методики и схемы измерений.

На рисунке 1 представлен общий вид испытуемого образца – пирографитового кольца и измерительной ячейки с помещенными в нее 3-мя пирографитовыми кольцами, на рисунке 2 – структурная измерительная схема.

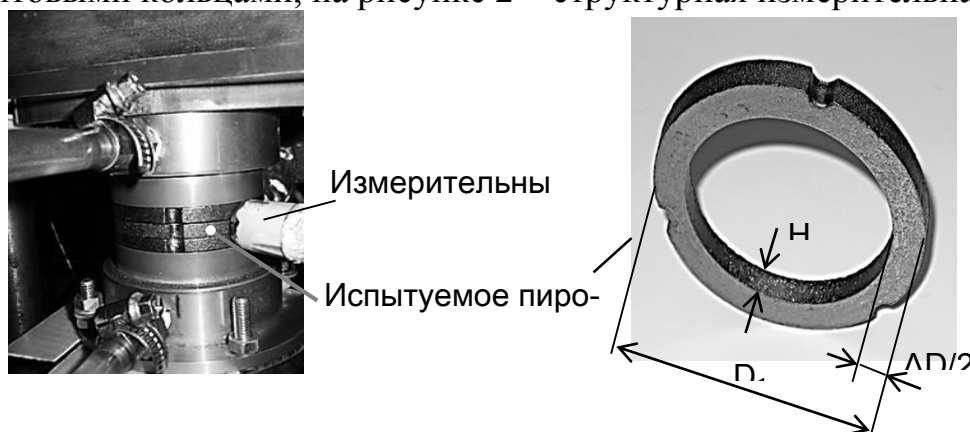


Рис. 1. Фото измерительной ячейки и пирографитового кольца

Конструктивные особенности устройства заключаются в следующем.

Испытуемое изделие 1 (пирографитовое кольцо) с помощью диэлектрической центрирующей втулки 6 (рис. 2) через пирографитовые прокладки 2 под определенным давлением зажато между двумя пуансонами 3, в свою очередь, расположенными между двумя диэлектрическими пластинами 4. Измерительные электроды планарного типа 5 установлены в противоположных торцах изделия и зажаты между торцами изделия и пирографитовыми прокладками 2. Сила сжатия изделия контролируется при помощи тензодатчика 7 и мультиметра 9. Тензодатчик 7 установлен под нижним пуансоном и запитывается от блока питания 8. Через изделие и пирографитовые прокладки пропускается электрический ток от источника постоянного тока 11. Величина пропускаемого тока и падение напряжения на изделии измеряются с помощью образцового сопротивления 12 и

высокоточного мультиметра 13, а результат измерения обрабатывается с помощью компьютера 14. Термостатирование пуансонов осуществляется с помощью термостата 15 с жидким теплоносителем, например, водой.

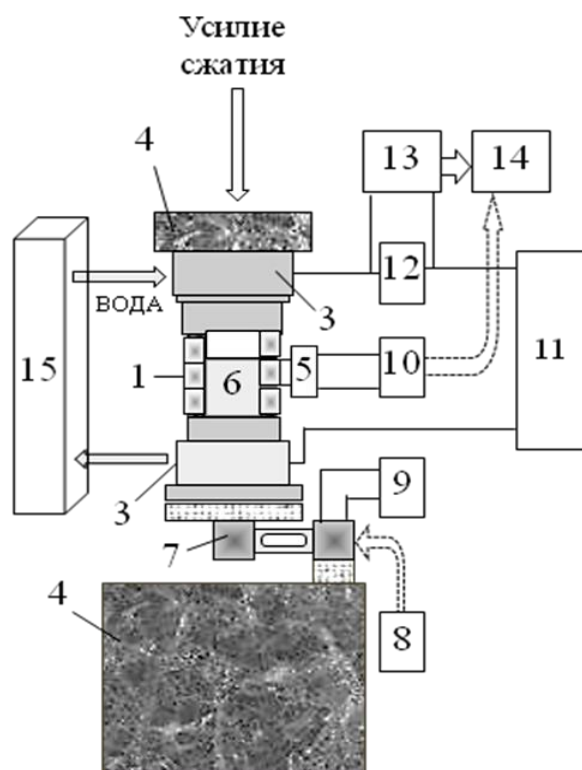


Рис.2. Структурная схема измерительного устройства: 1 – испытуемое изделие; 2 – пирографитовые прокладки; 3 – пуансоны; 4 – диэлектрическая пластина; 5 – измерительные электроды; 6 – центрирующая втулка из диэлектрика; 7 – тензодатчик; 8 – блок питания тензодатчика; 9, 10, 12 – мультиметры; 11 – блок питания (источник постоянного тока); 13 – образцовое сопротивление (мера); 14 – компьютер; 15 – жидкостный термостат

Для устранения недостатков применены следующие технические решения – введены промежуточные пирографитовые прокладки между испытуемым изделием и токоподводящими электродами (пуансонами) и выполнено термостатирование самих электродов (пуансонов). Кроме этого, в традиционный блок дополнительно введены – нагрузочное устройство, тензометрический датчик и измерительные электроды планарного типа, а для уменьшения контактного сопротивления электрод-испытуемый образец (пирографитовое кольцо) предложено размещать образец между двумя аналогичными образцами и с определенным усилием сдавливать их в направлении, нормальном к их плоскости. В процессе технологической отладки исследовано влияние степени надавливания (нагрузки) на результат показаний (рисунок 3). Как оказалось, при нагрузке более $0,3 \text{ МН/м}^2$ (масса $\sim 30 \text{ кг}$), результат показаний мало зависит от величины сдавливания, поэтому для измерений рекомендована нагрузка $0,27 \text{ МН/м}^2$.

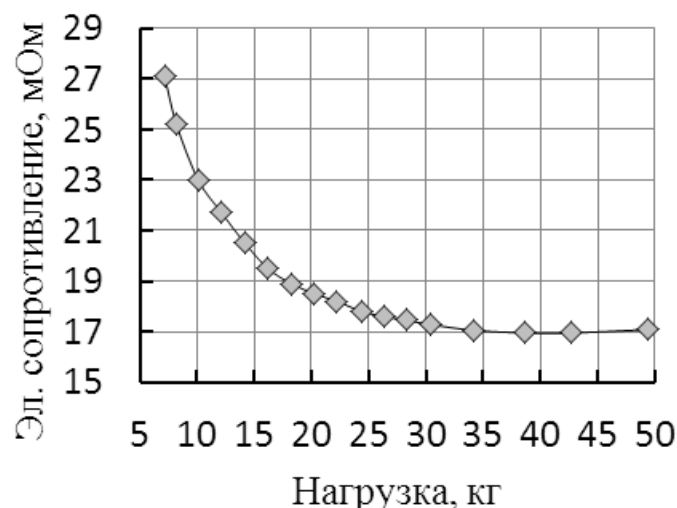


Рис. 3. Зависимость показаний (значений электрического сопротивления испытуемого кольца) от нагрузки

Для измерения малых сопротивлений использован традиционный косвенный метод – способ амперметра-вольтметра с подключением по четырехпроводной схеме [5, с. 424].

Использование пирографитовых прокладок 2 между изделием 1 и пуансонами 3, а также использование измерительных электродов планарного типа минимальной толщины сводит к минимуму величину контактного электрического сопротивления на границе раздела измерительный электрод-изделие. Это обеспечивается механическим свойством пирографита – относительной мягкостью (низкой твердостью) в направлении перпендикулярном плоскости главной анизотропии пирографитовой пластины (прокладки). Благодаря этому свойству пирографита планарные измерительные электроды 5 «вминаются» в прокладку не нарушая целостность изделия, тем самым обеспечивая максимальный контакт с изделием. Установлено, что минимальная величина контактного удельного электрического сопротивления, приходящаяся на площадь контакта металл-пирографит под давлением составляет приблизительно $1,6 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2$. Исходя из данной величины, можно прогнозировать ожидаемую погрешность измерений, вносимую данным фактором. Например, при измерении электрического сопротивления образца (столбика) графита высотой 6 мм и площадью поперечного сечения 1300 мм^2 получено значение электрического сопротивления образца равное 19 мОм, оценка величины контактного сопротивления дает $1,6/1300=1,2 \text{ мОм}$, величина погрешности составляет $1,2/19=0,063$ (6,3%). Для больших значений сопротивления образца, величина погрешности, естественно, намного меньше.

Кроме этого, располагая пирографитовые прокладки 2 таким образом, чтобы их главная плоскость анизотропии была параллельна плоскости торцов изделия, добиваются максимальной равномерности распределения плотности

электрического тока по поверхности торцов изделия. Данное преимущество обеспечивается за счет известного свойства пирографита, заключающегося в высокой электропроводности в направлении главной оси (плоскости) анизотропии. Величина указанной электропроводности в несколько или десятки раз превышает электропроводность меди.

Применение операции термостатирования пуансонов сводит к ничтожно малой (нерегистрируемой) величине термоэлектрической электродвижущей силы, вырабатываемой термической парой измерительный электрод-материал изделия, что дополнительно значительно повышает точность измерений в случае сверхмалых электрических сопротивлений.

Сделанные предварительные оценки показывают, что предложенное техническое решение позволяет исследовать изделия со сверхмалыми электрическими сопротивлениями вплоть до 10 мОм при погрешности не более 6%.

В данной измерительной схеме ток, проходящий через образец, измеряется мультиметром 12, а падение напряжения на нем мультиметром 10. Измерительные электроды 5 - планарного типа, имеют размеры $5 \times 8 \times 0,08$ мм и выполнены из нержавеющей стали, расстояние между электродами ~ 5 мм. Для обеспечения стабильности измерений латунные электроды (токовые вводы) термостабилизируются за счет прогонки через них теплоносителя (воды) постоянной температуры, что обеспечивается термостатом 15. Температура термостатирования в опытах устанавливалась равной 24°C . Удельное электрическое сопротивление испытуемого образца рассчитывалось по известному соотношению:

$$\rho = \frac{RS}{l} = \frac{\pi R}{4H} \cdot \Delta D (2D_1 - \Delta D),$$

в котором R - измеренное электрическое сопротивление образца, Ом; S - площадь поперечного сечения кольца, м^2 ; $l=H$ - толщина кольца, м.

Результаты измерений для колец, входящих в состав нагревателя АЧТ ВВ3500 УУ представлены в таблице.

Для каждого кольца выполнялось по 5 измерений его электрического сопротивления. Размеры колец измерены с неопределенностью: толщина - $2 \cdot 10^{-3}$, диаметр - $8 \cdot 10^{-4}$. Среднее выборочное отклонение от среднего выборочного составило $\text{СКО} = 3,1 \%$. (таблица 1). Методическая составляющая неопределенности измерений не оценивалась. Полученные данные согласуются с имеющимися литературными данными, например в [6, с.25] для пирографита марки УПВ-1 дается значение $\rho=6$ мОм·м.

Таким образом, можно утверждать, что рассмотренная выше модернизированная конструкция и схема измерений электрического сопротивления может быть успешно применена для изучения свойств материалов данного класса.

Таблица 1

Результаты измерений

Номер кольца	D ₁ , мм	ΔD/2, мм	H, мм	S, мм ²	R, мм	ρ, мм·мм	СКО, мм·мм	СКО, %
1	62,05	7,50	6,09	1285	19,0	4,01	0,11	2,6
2	62,25	7,50	6,42	1289	30,0	6,03	0,26	4,3
3	61,85	7,50	6,32	1280	29,4	5,95	0,20	3,4
4	61,85	7,50	6,44	1280	30,6	6,08	0,12	2,0
5	61,90	7,45	5,78	1274	15,9	3,50	0,13	3,8
6	62,40	7,50	6,23	1293	21,9	4,55	0,17	3,7
7	62,00	7,50	6,21	1283	20,0	4,13	0,15	3,5
8	62,00	7,50	6,20	1283	19,8	4,10	0,12	3,0
9	62,00	7,50	6,43	1283	16,9	3,37	0,10	3,0
10	62,00	7,50	5,88	1283	17,6	3,84	0,11	2,8
11	62,00	7,50	5,13	1283	15,3	3,83	0,13	3,3
12	62,00	7,50	6,00	1283	17,5	3,74	0,15	4,0
13	62,00	7,50	6,39	1283	15,9	3,19	0,08	2,5
14	62,00	7,30	5,39	1254	13,0	3,02	0,12	3,8
15	62,00	7,35	5,38	1261	15,4	3,61	0,14	3,9
16	62,00	7,50	5,60	1283	15,6	3,58	0,14	3,8
17	62,00	7,30	5,44	1254	16,5	3,80	0,11	3,0
18	62,00	7,20	5,33	1239	14,3	3,32	0,07	2,1
19	62,00	7,05	5,65	1216	14,3	3,08	0,07	2,1
20	62,00	7,25	5,37	1246	13,1	3,04	0,09	3,1
21	62,00	7,50	5,63	1283	16,3	3,72	0,14	3,7
22	62,00	7,25	5,17	1246	12,7	3,06	0,07	2,4
23	62,00	7,25	5,47	1246	12,2	2,78	0,11	4,1
24	62,00	7,25	6,35	1246	14,8	2,91	0,06	2,0
25	62,00	7,50	5,54	1283	13,3	3,08	0,14	4,5
26	62,00	7,45	5,24	1276	12,7	3,09	0,12	3,9
27	62,00	7,45	5,77	1276	14,0	3,10	0,09	2,9
28	62,00	7,45	5,87	1276	13,0	2,83	0,15	5,4
29	62,05	7,50	5,46	1285	11,8	2,78	0,12	4,2
30	62,05	7,45	6,18	1277	13,6	2,81	0,06	2,2

Номер кольца	D ₁ , мм	ΔD/2, мм	H, мм	S, мм ²	R, мм	ρ, мм·мм	CKO,	CKO,
31	62,05	7,50	5,71	1285	12,4	2,79	0,07	2,4
32	62,00	7,50	5,33	1283	12,0	2,89	0,07	2,5
33	62,05	7,50	5,67	1285	13,6	3,08	0,14	4,4
34	62,00	7,45	5,57	1276	13,3	3,05	0,07	2,3
35	61,95	7,45	5,97	1275	13,9	2,97	0,09	2,9
36	62,00	7,50	5,17	1283	15,7	3,90	0,12	3,2
37	62,05	7,50	5,45	1285	12,1	2,85	0,05	1,7
38	62,00	7,30	5,54	1254	12,7	2,87	0,11	3,9
39	62,05	7,30	5,55	1255	13,5	3,05	0,07	2,2
40	62,05	7,40	5,71	1270	14,0	3,11	0,11	3,6
41	62,05	7,35	5,50	1262	12,8	2,94	0,05	1,6
42	62,00	7,20	5,41	1239	14,1	3,23	0,09	2,8
43	62,00	7,50	5,85	1283	13,9	3,05	0,07	2,2
44	62,00	7,40	4,60	1269	12,6	3,48	0,14	4,0
45	61,95	7,30	5,39	1253	12,7	2,95	0,14	4,7
46	62,15	7,40	5,43	1272	13,6	3,19	0,07	2,2
47	62,00	7,45	5,44	1276	15,0	3,52	0,05	1,3
48	61,95	7,20	5,41	1238	17,5	4,00	0,09	2,3
49	61,90	7,50	5,08	1281	15,2	3,83	0,13	3,3
50	62,00	7,40	5,11	1269	15,3	3,80	0,10	2,6
51	62,45	7,50	5,60	1294	18,4	4,25	0,14	3,3
52	62,50	7,50	5,15	1295	19,1	4,80	0,15	3,1
53	62,20	7,45	5,74	1281	22,5	5,02	0,07	1,3
54	62,00	7,45	6,02	1276	26,2	5,55	0,17	3,1
55	61,95	7,45	5,84	1275	27,8	6,07	0,13	2,2
56	62,05	7,45	6,66	1277	26,4	5,06	0,19	3,8

Так как экспериментальные данные об удельном электрическом сопротивлении пирографита марки ПВ-1, используемого в конструкции модели АЧТ, представляются впервые, поэтому автор надеется на полезность использования данной информации метрологическими центрами при решении задач термометрии.

Список литературы:

1. Куинн Т. Температура / Пер. с англ. под ред. Д.Н. Астрова. – М.: Мир, 1985. – 448 с.

2. Хлевной Б.Б., Огарев С.А., Саприцкий В.И. и др. Эталонные источники типа «черное тело» в диапазоне 100-3500 К для прецизионных измерений в радиометрии, фотометрии и оптической термометрии // Измерительная техника, № 11, 2005. – С. 29-34.

3. Хлевной Б.Б., Хромченко В.Б., Ибрагимов Н.А., Шаповал В.И., Саприцкий В.И. Модель черного тела. Патент на изобретение РФ 2148801. / Оpubл. 10.05.2000 г.

4. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения / пер. с англ. Е.С.Головина, О.А. Цуханова. – М.: Мир, 1965. – 256 с.

5. Душин Е.М. Основы метрологии и электрические измерения. М.: Энергоатомиздат, 1987. – 480 с.

6. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. – 285 с.

ГЕНЕРАЦИЯ ПАРОВЫХ ЗАРОДЫШЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ НАНОЖИДКОСТИ

Анисимов М.П.^{1,3}, Терехов В.И.², д.т.н. Шишкин Н.Е.²

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса д. 20

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, г. Новосибирск, Пр. Академика Лаврентьева д. 1

³Конструкторско-технологический институт
научного приборостроения СО РАН
630058, г. Новосибирск, ул. Русская д. 41

shishkin@itp.nsc.ru

GENERATION OF STEAM GERMAN ON THE SURFACE FLAMMABLE DROP DROP

Anisimov M.P.^{1,3}, Terekhov V.I.², grand ph.d. Shishkin N.E.²

¹Novosibirsk State Technical University
630073, Novosibirsk, 20, pr. Karla Marxa

²Institute of Thermophysics. S.S. Kutateladze SB RAS
630090, Novosibirsk, 1, pr. Academician Lavrentieva

³Construction and Technology Institute
Scientific instrument making Of the SB RAS
630058, Novosibirsk, 41, Russkaya str.

Ранее было показано, что неоднородность температуры на поверхности фазового перехода вызывается флуктуационными выбросами газа в локальных центрах. В данной работе предлагается эмпирическое определение скоростей возникновения паровых зародышей в подвешенной испаряющейся капле. Представлены результаты экспериментального исследования процессов нуклеации на поверхности капель воды с углеродными нанотрубками. Содержание наночастиц не превышало ~ 0.1 % по массе от базовой жидкости (вода). Капли испарялись в потоке сухого воздуха в диапазоне температур $T_0 = \sim (20 \div 200)^\circ\text{C}$; число Рейнольдса по начальному диаметру капли составляло $Re = 500 \div 2000$. Было показано, что интенсивность образования центров парообразования слабо зависит от температуры окружающей среды, определяется в основном диаметром капли.

Ключевые слова: фазовый переход, процесс нуклеации, испарение жидкости, теплообмен.

It was shown earlier that the temperature inhomogeneity on the surface of the phase transition is caused by fluctuational gas outflows in local centers. In this paper, we suggest an empirical determination of the rates of occurrence of steam nuclei in a suspended evaporating drop. The results of an experimental study of nucleation processes on the surface of water droplets with carbon nanotubes are presented. The content of nanoparticles did not exceed $\sim 0.1\%$ by weight of the base liquid (water). The droplets evaporated in a stream of dry air in the temperature range $T_0 = \sim (20 \div 200) \text{ } ^\circ\text{C}$; The Reynolds number in the initial diameter of the drop was $Re = 500 \div 2000$. It was shown that the formation rate of the evaporation centers is slightly dependent on the ambient temperature, determined mainly by the droplet diameter.

Keywords: phase transition, nucleation process, liquid evaporation, heat transfer.

Изучение процессов испарения жидких капель, состоящих как из многокомпонентных смесей, так и содержащих взвешенные включения твердых частиц, имеет большое практическое значение при проектировании различных энергетических устройств [1,2]. В последнее время значительно вырос интерес к изучению теплообменных процессов в наножидкостях (НЖ) [3,4]. Современное состояние данной проблемы отражено в монографии [5].

В то же время процесс испарения капель НЖ практически не изучался. Исключение составляют работы [6, 7], в которых измерялась скорость испарения в окружающую неподвижную воздушную среду подвешенных к капилляру капель НЖ, а также их поверхностное натяжение. В качестве базовой жидкости использовалась вода, а частиц – лапонит, Ag и Fe_2O_3 , концентрация которых составляла 0,05 %, и только для лапонита 0,5 %. Главным выводом этих работ является слабое влияние добавки наночастиц на поверхностное натяжение жидких капель, а также скорость их испарения в начальные моменты времени. При достижении некоторого критического размера скорость испарения капель НЖ снижается, причем наиболее сильно этот эффект проявляется для частиц серебра. Для лапонита изменения скорости испарения капель не наблюдается, а НЖ с частицами Fe_2O_3 занимает промежуточное положение между ними.

Из вышесказанного, очевидно, что задача о тепломассопереносе при испарении НЖ далека от своего завершения. В настоящей работе продолжено экспериментальное исследование [8] по испарению капель НЖ в потоке сухого воздуха при вариации его температуры.

Многочисленными и систематическими исследованиями авторов было показано, что при испарении капель различных жидкостей температура на поверхности неравномерна. Неравномерность температуры обусловлена в основном внутренними процессами в каплях и не зависела от скорости обтекающей среды. Авторы данной работы не нашли в литературе детального

объяснения причин образования неоднородностей температуры на поверхности капли. Термографические измерения показали, что неоднородность температуры на поверхности капли вызывается флуктуационными выбросами пара (вскипанием жидкости) в локальных центрах. В данной работе было предложено эмпирическое определение скоростей возникновения паровых зародышей в подвешенной испаряющейся капле. Число таких центров и динамика их появления от времени регистрировались с помощью специальной программы, позволяющей сканировать по уровню температуры тепловизионные фотографии.

Объектом исследования были капли дистиллированной воды диаметром ~ 3 мм, в качестве твердой примеси служили углеродные нанотрубки. Одностеночные нанотрубки были изготовлены фирмой «Карболекс». Они были произвольной длины, менее 1 мкм, и диаметром 1,3 нм. Начальное массовое содержание углеродных частиц в капле было неизменным, и оно составляло $\sim 0,1$ %. Микроскопические исследования показали равномерное распределение нанотрубок в жидкости при отсутствии кластерных образований.

В опытах капли подвешивались на проволоочном кольце (диаметр проволоки 50 мкм) в центре воздушной струи, вытекающей из канала диаметром 52 мм. Основные элементы установки схематически показаны на Рис. 1. Воздух низкой влажности (менее 2 %) подавался со скоростью $1 \div 5$ м/с, степень турбулентности составляла $\sim 5,5$ %, температура струи изменялась в диапазоне $\sim 20 \div 200$ °С. Были проведены измерения температуры поверхности и размера капель, как чистой воды, так и содержащие нанотрубки, при изменении скорости и температуры обтекающей струи воздуха с помощью тепловизионной камеры Thermo Tracer TH7102MV. На основе анализа термографических снимков, а также предлагаемой методики, определялось количество паровых зародышей и их изменение с течением времени.

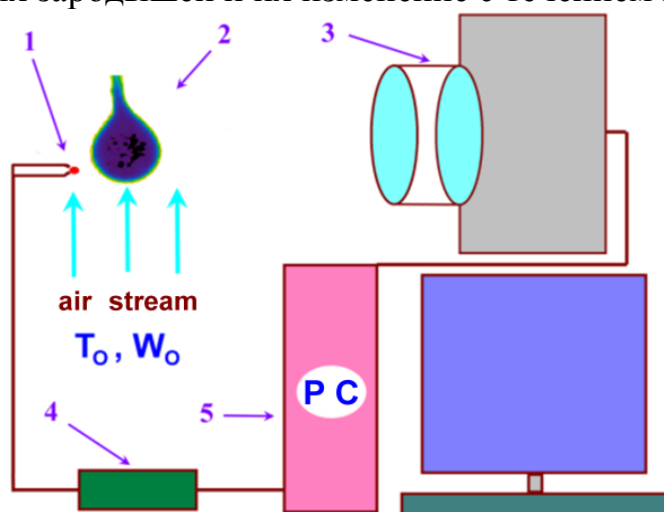


Рис. 1. Схема наблюдения за испарением капель

1 – термопара, 2 - подвешиваемая капля жидкости, 3 – тепловизор с микронасадкой, 4 – блок оцифровки и сбора сигналов термопары, 5 – персональный компьютер

Типичный вид каплей, получаемый в опытах с помощью тепловизора, представлен на термографических снимках, приведенных на рис. 2. Как правило, температура поверхности каплей была неравномерна. Возникновение температурных пятен носит спонтанный характер.

Верхний ряд при температуре струи 20,9 °С, на нижнем - при 80 °С

На рис. 2 показаны изображения капли воды, которые получены с интервалом 5 секунд. На рисунках видно, что существуют значительные скачки температуры даже для небольших удалений точек друг от друга: на снимках около крестиков показаны локальные значения температуры на поверхности каплей.

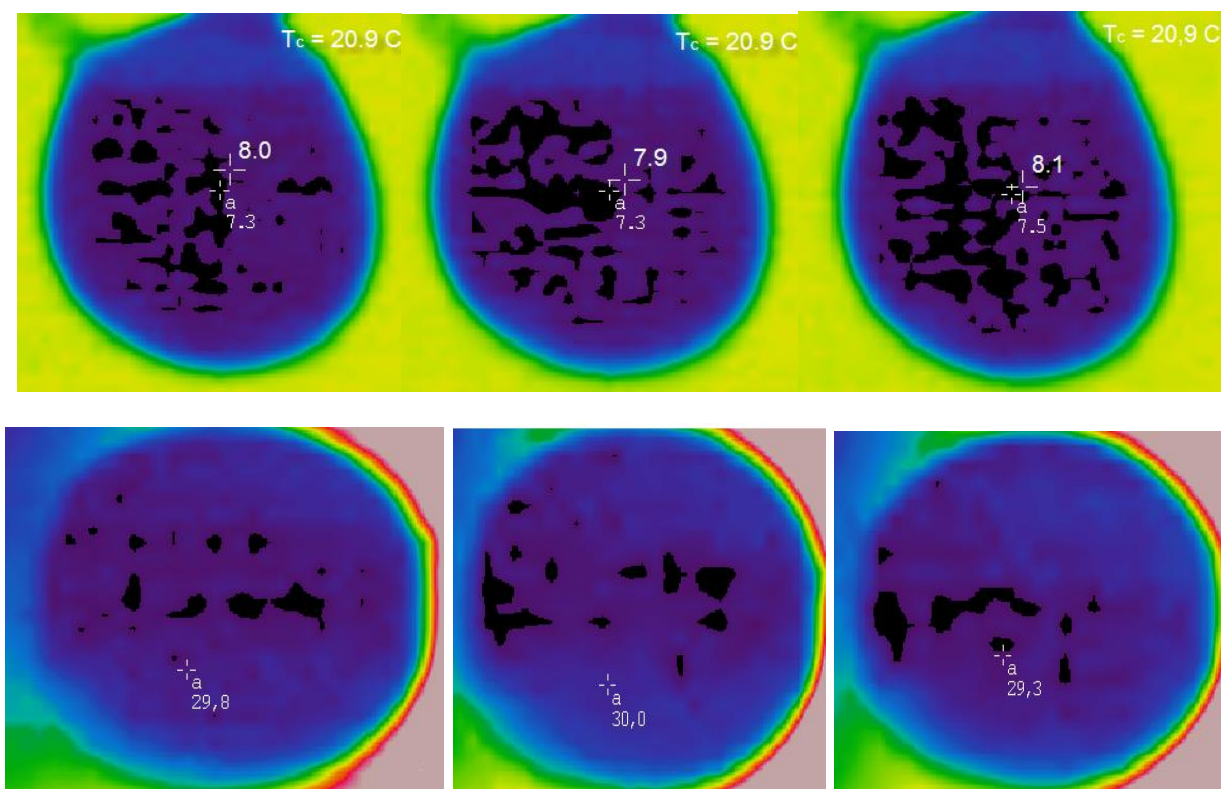


Рис. 2. Вид капли воды в различные моменты времени с интервалом 5 секунд

На рис. 3 представлены результаты измерения температуры поверхности испаряющихся каплей по времени при различных температурах воздушного потока. Как видно, температура поверхности быстро стабилизируется и принимает равновесное значение с учетом тепловых потерь в поддерживающую каплю провода [10,11]. При этом температура каплей НЖ практически совпадает с каплями чистой воды для всего исследованного диапазона температур окружающего воздуха, что говорит об отсутствии влияния добавки наночастиц на термодинамические параметры процесса испарения. В работе [6] измерение температуры каплей не проводилось, что не дает возможности даже качественного их сравнения с данными настоящей работы.

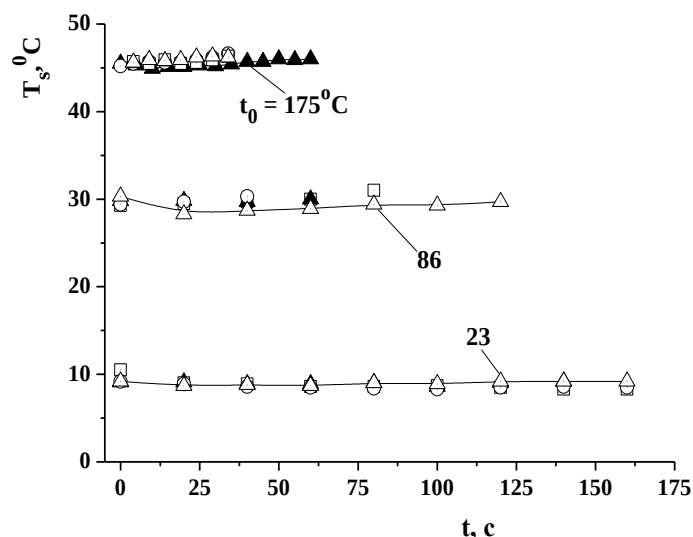


Рис. 3. Температура поверхности испаряющихся каплей - темные точки - вода, светлые – НЖ

Оцифровка видеоизображения объекта позволяла количественно определять размер капли и рассчитывать изменение её объема от времени. Последнее позволяло оценивать интегральные характеристики интенсивности испарения жидкости на межфазовой границе, а также коэффициенты теплообмена на этой границе. Более подробно процедура проведения экспериментов и обработки результатов изложена в работе [9]. Скорость испарения капель принято характеризовать по изменению их диаметра по времени. В такой форме результаты экспериментов показаны на рис. 4 для температур обтекаемого воздуха $T_0 = 23$ и 175°C на рис. 2а и 2б соответственно. Из рисунков следует, что опытные данные для чистой воды и НЖ различаются между собой.

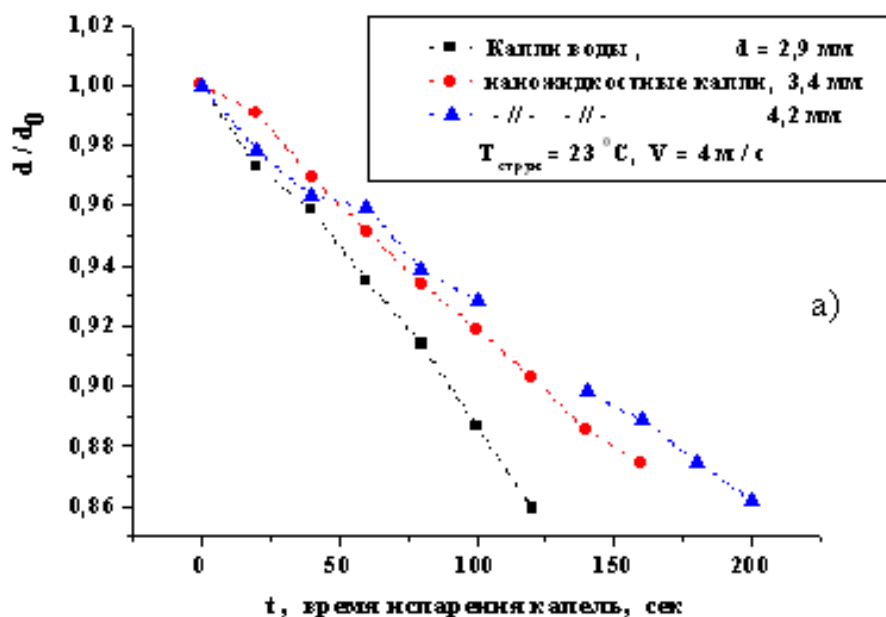


Рис.4а. Изменение диаметра испаряющихся капель. $T_0 = 23^\circ\text{C}$

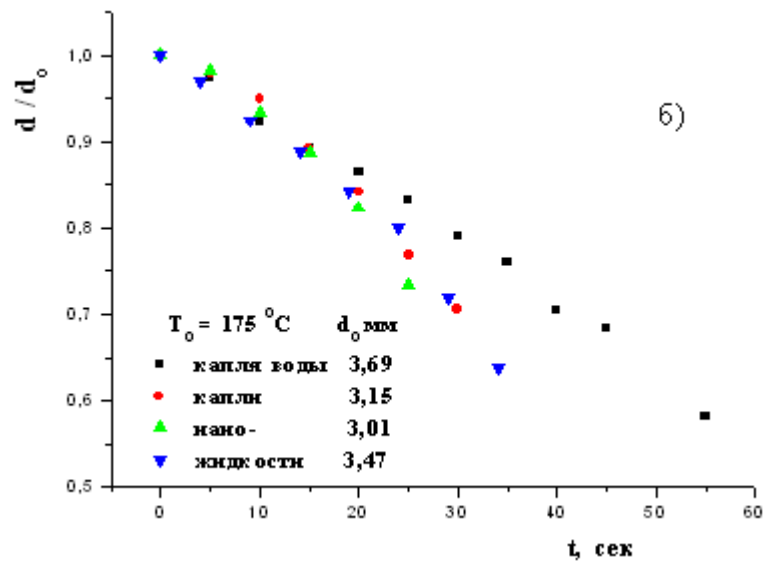


Рис.46. Изменение диаметра испаряющихся капель. $T_0 = 175^\circ\text{C}$

Однако при этом следует иметь в виду, что скорость испарения капли зависит от ее начального диаметра, а обеспечить неизменность этой величины в экспериментах было затруднительно.

Обобщение опытных данных по скорости испарения капель жидкости производилось с использованием методики [9]. Из уравнения теплового баланса на поверхности капли и соотношения для ее коэффициента теплоотдачи [12]

$$Nu = 2 + 0,53 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{1/3} \quad (1)$$

с преобладанием конвективного переноса ($Re \gg 1$ - в экспериментах $Re_0 = 500 \div 2000$) можно получить следующую зависимость

$$(d / d_0)^{3/2} = 1 - A \cdot \frac{Re_0^{0.5} \cdot Fo}{Ku}, \quad (2)$$

где $Fo = t \cdot a_0 / d_0^2$ - число Фурье, $Ku = r / [c_{po} \cdot (T_0 - T_s)]$ - критерий фазового превращения Кутателадзе, r и c_{po} - скрытая теплота парообразования и теплоемкость газа, а T_s и T_0 - температура парогазовой смеси на поверхности капли (линия насыщения) и в окружающем потоке воздуха соответственно.

В отличие от известного квадратичного закона испарения, справедливого для малых чисел Рейнольдса ($Re_0 \rightarrow 0$ и $Nu = 2$), при больших числах Re , как следует из (2), имеет место закон $(d / d_0)^{3/2}$.

Результаты обобщения опытных данных приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что закон “3/2” приводит к хорошему обобщению экспериментальных точек. Причем скорость испарения капель НЖ практически совпадает с чистой жидкостью. Следует подчеркнуть, что вследствие отсутствия надежных данных по теплофизическим свойствам НЖ, а также небольшой концентрации углеродных трубок, свойства жидкости капель принимались как для базовой жидкости (вода). Естественно, что такое допущение может привести к качественным изменениям закономерностей тепломассообмена капель НЖ.

Кроме того, остается открытым вопрос о влиянии концентрации наночастиц и их состава на поверхностное натяжение и интенсивность испарения капель. Это диктует необходимость проведения дальнейших детальных исследований.

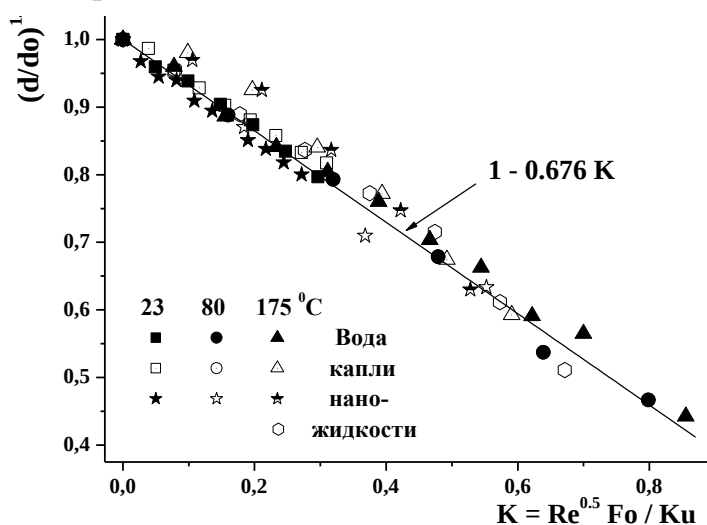


Рис. 5. Обобщение опытных данных по испарению капель воды и НЖ

Термографическая методика не позволяла регистрировать моменты вскипания, поэтому количество центров вскипания определялось по числу областей, имеющих низкую температуру на тепловизионном изображении капли. Интуитивно представляется, что наибольшие градиенты температуры (и количество центров вскипания) возникают в верхнем слое капли. Более глубокие слои капли играют роль термостата, сглаживая температурные неоднородности в верхнем слое капли. Однако специальных оценок радиальных градиентов температуры на данном этапе не проводилось. Распределение центров кипения по поверхности капли принималось однородным. За объем, в котором возникали центры вскипания (зародышеобразования) принимался внешний слой капли, в котором наблюдались акты вскипания, достаточно хорошо фиксируемые тепловизором.

Для расчета скорости нуклеации использовалась формула: $\omega = N \cdot k / (\tau V)$; где ω – скорость нуклеации (число центров вскипания в объеме величиной 1 см^3 , за время 1 сек). Число событий вскипания (N) определялось на выделенном участке кадра, который экспонировался в интервале времени τ . В нашем случае принималось, что $\tau = 0,25$ сек. k – фактор формы, позволяющий оценить число центров вскипания в расчете на всю поверхность капли. Выделенный участок поверхности на кадре меньше поверхности шара, поэтому фактор формы больше единицы. Здесь τ – время экспозиции для кадра. V – объем метастабильного слоя на капле, т.е. слоя вскипания. Он равен площади поверхности шара, умноженной на толщину слоя вскипания (мы приближенно

приняли толщину метастабильного слоя жидкости, равной двум пикселям на тепловизионном изображении).

Результаты измерений скоростей зародышеобразования при вскипании жидкости на поверхности капли, для опытов, представленных на рис. 3-5, приведены на рис. 6-8. Значительный разброс значений скорости зародышеобразования является следствием недостаточно большой статистики случайного возникновения центров вскипания на поверхности капель и субъективной фиксации областей пониженной температуры. В последующих постановках предполагается предусмотреть набор увеличенного объема эмпирических данных.

Важное значение на процессы испарения может оказывать температура окружающей среды, поэтому были предприняты исследования скорости зародышеобразования на межфазовой поверхности с варьированием температуры газовой струи. На рис.6 представлены результаты определения количества центров вскипания в поверхностном слое, которые обнаруживают слабое влияние T_0 на ω . Можно отметить увеличение скоростей зародышеобразования по мере уменьшения диаметра капель в процессе их испарения. Влияние начального диаметра капель можно отметить и на рис. 4, когда темпы снижения d меньше для капель с большим d_0 .

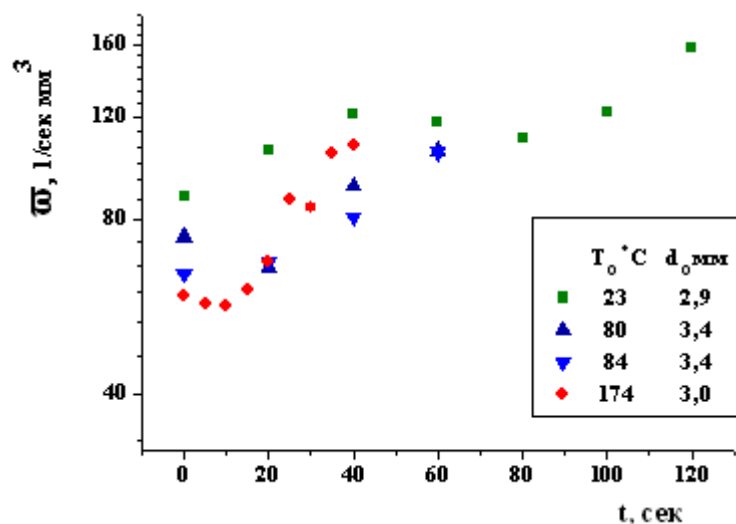


Рис.6. Скорость нуклеации на поверхности капель воды при разных температурах воздуха

Наличие углеродных трубок, как предполагаемых дополнительных центров парообразования в объеме поверхностного слоя, не оказало влияния на скорость нуклеации. По-видимому, концентрация и размеры наночастиц, являются для настоящих условий в опытах не существенными. Это подтверждается и результатами исследования массоуноса и обобщением снижения диаметра капель независимо от содержания углеродных трубок в базовой жидкости (рис. 5).

Насколько значительным может быть влияние текущего размера капель на количество центров парообразования показано на рис. 7 и 8, когда интенсивность зародышеобразования может возрасти в 1,5 и более раз.

Получено качественное совпадение с данными, опубликованными в работе [13]. В настоящее время известно, что измерения скоростей зародышеобразования с использованием различных измерительных схем различаются на несколько порядков. Например, данные по скоростям зародышеобразования в пересыщенном паре, полученные в статической и поточной диффузионной камерах [14], отличаются на 3-4 порядка от результатов в статической диффузионной камере и от данных двухпоршневой камеры адиабатического расширения [15].

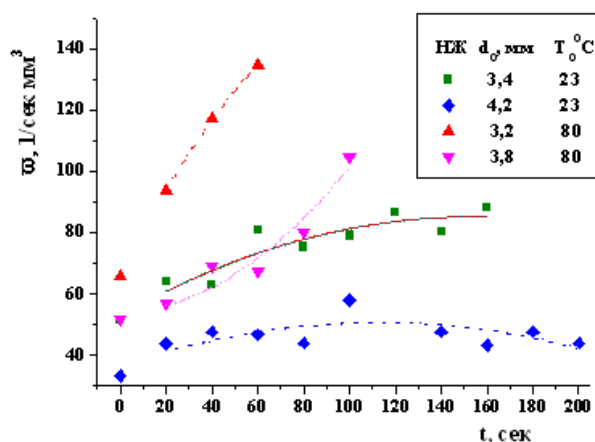


Рис. 7. Скорость нуклеации при температурах струи ниже температуры кипения воды

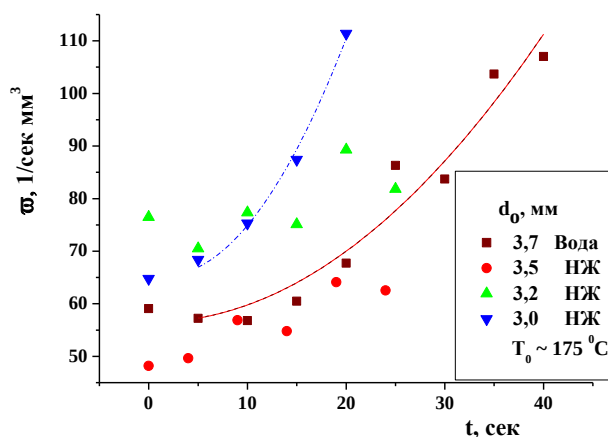


Рис. 8. Образование зародышей при высоких температурах воздушной струи

Предполагается, что предложенная методика оценки впервые позволяет количественно определять скорости зародышеобразования в верхнем слое капли, обдуваемой сухим газом. Развитие приведенной выше схемы измерений позволит создать новый метод для количественного измерения скоростей нуклеации при вскипании жидкости на поверхности капель, находящихся в атмосфере высушенного газа. Однако сравнивать результаты измерений

скоростей нуклеации, выполненных различными методами еще недостаточно корректно, поскольку необходимо выполнить подробное моделирование тепломассобмена в капле, помещенной с поток сухого газа и более корректно определить температуру нуклеации при вскипании поверхностного слоя капли.

Авторы выражают признательность РАН за финансовую поддержку в рамках Программы ОЭММПУ РАН, гранта Президента РАН по поддержке ведущих научных школ РФ – проект НШ-8780-2016.8, работа поддерживалась грантом Министерства Науки и Образования Российской Федерации в соответствии с договором № 14.Z50.31.0041 от 13 февраля 2017 года.

Список литературы:

1. Sazhin S.S. // Prog. Energy Comb. Sci. 2006. P. 162 - 214.
2. Lage P.L.C., Rangel R.H., Hackenberg C.M. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1993. V. 34. P. 3573 - 3581.
3. Choi S.U.S. // Heat Transfer Eng. 2008. V.29. P. 429-441.
4. Терехов В.И., Калинина С.В., Леманов В.В. // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17. С. 173 - 178.
5. Das S.K., Choi S.U.S., Yu W., Pradeep T. // Nanofluids. Science and Technology. A Jone Wiley & Sons Inc., Publication. 2008.
6. Chen R.-H., Phuoc T. X., Martello D. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2010. V.53. P. 3677 -3682.
7. Chen R.-H., Phuoc T. X., Martello D. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2011. V.54. P. 2459 - 2466.
8. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Испарение капель воды с углеродными нанотрубками // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, вып.1. С. 51-57.
9. Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. // Инж. физ. журн. 2010. №5. С. 829 - 836.
10. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М. Изд. АН СССР. 1958. С.92.
11. Harada T., Watanabe H., Suzuki Y., Kamata H., Matsuhita Y., Aoki H., Miura T.// Int. J. Heat and Mass Transfer. 2011. V. 54. P. 649 - 655.
12. Ranz W.E. and Marshall W.R. // Chem. Eng. Prog. 1952. V. 48. P. 141-146 and 173 - 180.
13. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 209 с.
14. Brus, D., Hyvarinen, A., Zdimal, V. and Lihavainen H. Homogeneous nucleation rate measurements of 1-butanol in helium: A comparative study of a

thermal cloud chamber and a laminar flow diffusion chamber // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 214506.

15. Anisimov, M.P., Hameri, K., Kulmala, M. Construction and test of laminar flow diffusion chamber: Homogeneous nucleation of DBP and n-Hexanol // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25(1). P. 23-32.

УДК 536.71

**КОРРЕЛЯЦИЯ ДАННЫХ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ОБОБЩЕННОЙ
БЕЗРАЗМЕРНОЙ ФОРМЕ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

д.т.н., профессор Арутюнов Б. А.¹, аспирант Рытова Е. В.²

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

119571, г. Москва, Пр-т Вернадского д. 86

¹arutyunov@mirea.ru, ²erytova@gmail.com

**CORRELATION OF HEAT DATA OF STEAM GENERATION AND
SURFACE TENSION IN A GENERALIZED UNIVERSAL FORM FOR
HYDROCARBONS**

grand ph.d., professor Arutyunov B.A.¹, graduate student Rytova E. V.²

MITHT them. M.V. Lomonosova

119571, Moscow, 86, Pr-t Vernadskogo

Исследования в области фазовых переходов жидкость-пар позволили определить термодинамически обоснованные масштабы для построения обобщенной зависимости теплот парообразования от приведенной плотности и поверхностного натяжения для индивидуальных углеводородов.

Ключевые слова: теплота парообразования, поверхностное натяжение, теплообмен, теплофизические свойства.

Investigations in the field of liquid-vapor phase transitions have made it possible to determine thermodynamically valid scales for constructing a generalized dependence of the heat of vaporization on the reduced density and surface tension for individual hydrocarbons.

Keywords: heat of vaporization, surface tension, heat exchange, thermophysical properties.

Оптимальная разработка процессов химической технологии и аппаратуры для их проведения возможна лишь при наличии надежной информации о теплофизических свойствах химических соединений. Значения физико-химических величин можно найти в справочной литературе, однако в ней содержатся не все данные, необходимые для технологического расчета. В большинстве случаев интересующие нас величины приведены для условий, отличающихся от тех, при которых осуществляется процесс. Вследствие этого справочные данные приходится интерполировать или экстраполировать, а это всегда ведет к большим погрешностям расчета процесса.

Для практики особенно надежными и предпочтительными являются экспериментальные данные, однако их определение в широких интервалах параметров состояния и составов бывает затруднительным, а иногда и просто невозможным. В значительном числе случаев инженеру приходится обращаться к расчету.

Одним из важнейших теплофизических свойств и часто используемых в технологических расчетах является теплота парообразования, как для чистых компонентов, так и их смесей. Те литературные источники, которые существуют на данный момент, дают нам возможность рассчитать теплоты парообразования чистых компонентов с погрешностью около 5%. Следует отметить, что погрешности расчета любых процессов, в том числе и в химической технологии, находятся в прямой связи с погрешностью используемых физико-химических свойств, они всегда больше чем последние, что в свою очередь приводит к лишним энергозатратам. Поэтому, в данной ситуации, существует необходимость в разработке метода для расчета теплоты парообразования углеводородов с более высокой точностью.

В данной работе объясняется метод определения теплоты парообразования и поверхностного натяжения через зависимость безразмерной плотности.

Ранее в нашей работе [1] была показана связь термодинамических свойств, основанная на уравнении состояния. При построении обобщенных зависимостей в приведенной форме в качестве безразмерной величины был выбран свойства при температуре фазового перехода T_m , соответствующей максимальной работе расширения при фазовом переходе жидкость-пар [2]. Зависимость между этой температурой и критической показала, что $T_m = 0.76T_k$.

Тогда обобщенная формула для расчета разности термодинамических свойств веществ на пограничных линиях насыщения можно представить в виде:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \quad (1)$$

где $\Delta\chi = \chi'' - \chi'$ - разность исследуемого термодинамического свойства при температуре T ; $\Delta\chi_m = \chi_m'' - \chi_m'$ - разность исследуемого термодинамического свойства при температуре T_m ; $\Delta\rho = \rho'' - \rho'$ - разность плотности при температуре T ; $\Delta\rho_m = \rho_m'' - \rho_m'$ - разность плотности при температуре T_m .

Следовательно, для теплоты парообразования и для поверхностного натяжения [3] обобщенные уравнения можно записать в виде:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных [4] показала, что функции (2) и (3) можно представить в виде простых степенных функций:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = 1.003 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.25} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \sigma_m} = 1.019 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{4.09} \quad (5)$$

Погрешность расчетных и экспериментальных для уравнения (4) не превышает 3%, а для (5) – 2% на концах кривых.

Поскольку для исследуемых свойств аппроксимационные кривые имеют степенную зависимость, смеем предположить связь между теплотой парообразования и поверхностным натяжением углеводородов. Следовательно, основываясь и на предложенной теории [1], можем провести обработку вида:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right) \quad (6)$$

При обработке данных использовались данные [4] для алкенов, алкинов и изомеров простых углеводородов.

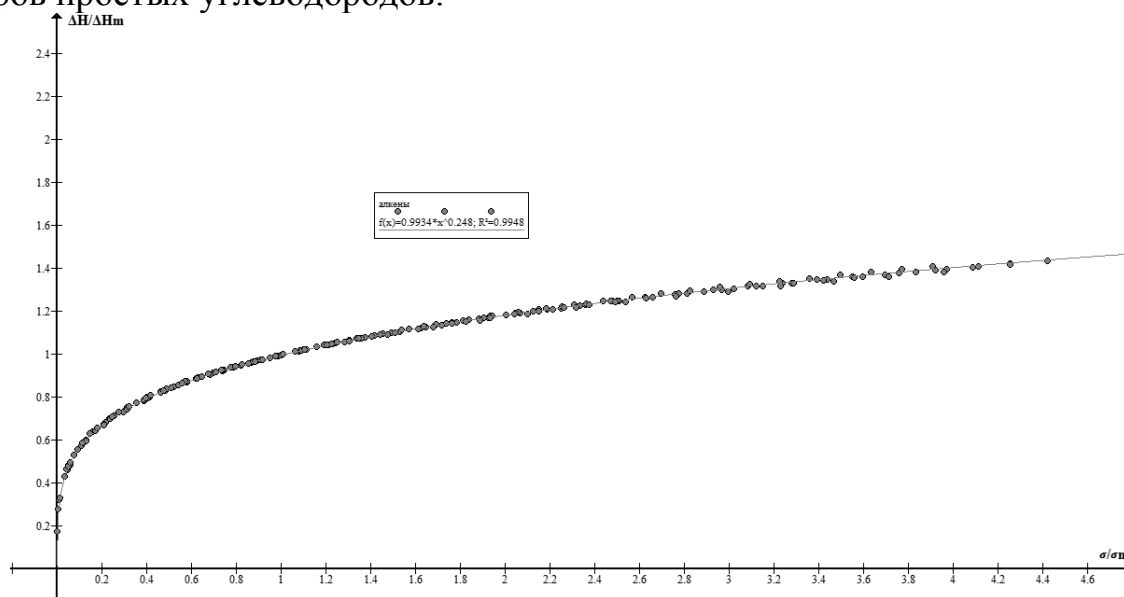


Рис. 1. Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования индивидуальных веществ по формуле (6)

После аппроксимации получаем следующее уравнение:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = 0.9934 \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^{0.248} \quad (7)$$

Погрешность расчетных и экспериментальных данных для уравнения (7) не превышает 2%. Результаты расчета представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Погрешности расчета приведенной теплоты парообразования пропилена при разных значениях температуры

$T_k=364.21$ $T_m=276.81$ $\sigma_m=9.28$	$\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_m}\right)_{\text{эксп}}$	$\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_m}\right)_{\text{расч}}$	$\delta, \%$
Температура, K			
100	1.43	1.51	1.89
140	1.36	1.42	0.71
180	1.26	1.33	1.62
220	1.14	1.21	1.31
260	1.00	1.07	0.42
300	0.84	0.89	0.55
340	0.65	0.60	1.33

Таблица 2.

Погрешности расчета приведенной теплоты парообразования бутена при разных значениях температуры

$T_k=364,21$ $T_m=276,81$ $\sigma_m=9,28$	$\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_m}\right)_{\text{эксп}}$	$\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_m}\right)_{\text{расч}}$	$\delta, \%$
Температура, K			
160	1.33	1.42	1.91
190	1.28	1.36	0.59
230	1.21	1.27	0.28
270	1.12	1.16	0.42
310	1.02	1.03	0.11
350	0.89	0.87	0.43
390	0.68	0.61	1.08

Таким образом, полученное уравнение (7) можно использовать при расчете теплоты парообразования чистых углеводородов, зная поверхностное натяжение и наоборот.

Список литературы:

1. Арутюнов Б.А. Исследование термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. №2. С. 37.
2. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Новый термодинамический метод подобия // Изд-во Энергия. Наука.-2014.-Т. 11. – С. 42-51.

3. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В. Метод расчета поверхностного натяжения углеводородов // Вестник МИТХТ. 2013.-Т. 8.-№6. С. 59-62.

4. Lindstrom, P.J. & Mallard, W.G. (Eds.), 2001, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (<http://webbook.nist.gov>)

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА ПРИ НАГРЕВАНИИ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

**д.т.н., профессор Барбин Н.М.^{1,2}, Колбин Т.С.¹, Терентьев Д.И.¹,
Алексеев С.Г.¹**

¹ФГБОУ ВО Уральский институт Государственной противопожарной
службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира д. 22

² ФГБОУ ВО Уральский государственный аграрный университет
620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта д. 42

¹NMBarbin@mail.ru

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF RADIOACTIVE GRAPHITE IN HEATING AT ATMOSPHERE OF ARGON

**grand ph.d., professor Burbin N.M.^{1,2}, Kolbin T.S.¹, Terent'ev D.I.¹,
Alekseev S.G.¹**

¹FGBOU Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency
Situations of Russia
620062, Ekaterinburg, 22, World str.

²FGBOU VO Ural State Agrarian University
620075, Ekaterinburg, 42, Karla Liebknecht str.

Методом термодинамического моделирования изучено теплофизические характеристики системы радиоактивный графит – аргон при давлении 10^5 Па. Рассмотрены зависимости удельного объёма системы, удельной энтропии, удельной энтальпии, удельного числа молей в системе, удельной внутренней энергии, удельной равновесной теплоемкости системы, удельной газовой постоянной, молярной массы газовой фазы, равновесной теплоемкости газовой фазы от температуры.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, энтропия, энтальпия, теплоемкость.

Thermodynamic modeling was used to study the thermophysical characteristics of the radioactive graphite-argon system at a pressure of 10^5 Pa. Dependences of the specific volume of the system, the specific entropy, the specific enthalpy, the specific number of moles in the system, the specific internal energy, the specific equilibrium heat capacity of the system, the specific gas constant, the molar mass of the gas phase, and the equilibrium heat capacity of the gas phase versus temperature are considered.

Keywords: thermodynamic modeling, entropy, enthalpy, heat capacity.

В Российской Федерации функционирует 35 энергоблоков 10 АЭС, в том числе энергоблок БН-800 Белоярской АЭС, находящийся на этапе освоения

мощности [1]. Большинство АЭС функционируют по схеме, в которых топливом для тепловых реакторов обычно служит уран невысокого обогащения, в качестве замедлителя используются графит, теплоносителем является обычная вода или жидкий натрий, а корпус реактора заполнена аргоном [2-4].

Понятие «запроектная авария при эксплуатации атомной станции» окончательно сформировалось после чернобыльской аварии в ОПБ-88/97 [5]. Предполагается, что такие аварии вызваны не учитываемыми для проектных аварий исходными событиями или сопровождающиеся дополнительными по сравнению с проектными авариями отказами систем безопасности сверх единичного отказа, реализацией ошибочных решений персонала станции, которые могут привести к тяжелым повреждениям или расплавлению активной зоны реактора [6,7]. Хотя вероятность запроектных аварий весьма мала, аварии на ЧАЭС, АЭС Три Майл Айленд в США и авария на АЭС Фукусима-1, показали, что их необходимо учитывать в проектах атомных станций. Ранее такие аварии рассматривались лишь как гипотетические и практически не учитывались в проектах. Однако современная концепция обеспечения безопасности АЭС требует учета таких аварий в проектах, ограничивая их последствия при помощи различного рода мер [7]. В данном случае, основным критерием успешности мероприятий служит степень ограничения радиационного воздействия.

Для успешного управления запроектными авариями на АЭС необходим комплекс мероприятий, основанный на физико-химических процессах, которые происходят в реакторе при нештатной ситуации. Данная работа посвящена анализу происходящих с реакторным графитом процессов, при возможной запроектной аварии, вызванной разгерметизацией паровой полости реактора с дальнейшим повышением температуры в активной зоне.

Исследование проводилось методом термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом. Использование термодинамического моделирования позволяет качественно прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементарных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений [8-11].

Расчет состава фаз и характеристик равновесия проводится с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ систематизированные в Институте высоких температур РАН (база данных ИНВАНТЕРМО), национальным бюро стандартов США, опубликованные в справочнике [12], а так же рассчитанные в Московском Государственном

техническом университете по молекулярным калориметрическим и спектроскопическим данным.

Изучалась система радиоактивный графит – аргон в температурном интервале 373-3273 К. Температура изменялась с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10^{-10} моль.

Исходная система радиоактивный графит – аргон состоит из газовой и конденсированной фаз. Газовая фаза содержит аргон, конденсированная – представляет собой радиоактивный графит. Состав исходной системы приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав исходной системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, % масс.
Газовая (90,90 %)	Ar	100
Конденсированная (9,10 %)	C	99.98
	U	$1.16 \cdot 10^{-2}$
	Ca	$1.89 \cdot 10^{-3}$
	Cl	$2.69 \cdot 10^{-3}$
	Ni	$7.99 \cdot 10^{-6}$
	Cs	$3.99 \cdot 10^{-6}$
	Pu	$7.19 \cdot 10^{-5}$
	Be	$1.18 \cdot 10^{-7}$
	Np	$9.99 \cdot 10^{-6}$
	Sr	$1.99 \cdot 10^{-5}$
	Eu	$7.99 \cdot 10^{-6}$

Радиоактивные элементы, присутствующие в реакторном графите, и их химические разновидности необходимые для термодинамического моделирования приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Формы существования радионуклидов в графите и равновесной системе

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
^{10}Be	$\text{Be}_{(\text{п})}$, $\text{Be}_{(\text{м})}$, $\text{BeCl}_{(\text{п})}$, $\text{BeCl}_{2(\text{п})}$, $\text{BeC}_{2(\text{п})}$, $\text{Be}_2\text{C}_{(\text{к})}$
^{14}C	$\text{C}_{(\text{к})}$, $\text{C}_{2(\text{п})}$, $\text{C}_{3(\text{п})}$, $\text{C}_{4(\text{п})}$, $\text{C}_{5(\text{п})}$, $\text{Ni}_3\text{C}_{(\text{к})}$, $\text{CCl}_{(\text{п})}$, $\text{C}_2\text{Cl}_{(\text{п})}$, $\text{C}_2\text{Cl}_{2(\text{п})}$, $\text{UC}_{(\text{к})}$, $\text{UC}_{2(\text{к})}$, $\text{U}_2\text{C}_{3(\text{к})}$, $\text{PuC}_{(\text{к})}$, $\text{PuC}_{2(\text{к})}$, $\text{Pu}_2\text{C}_{3(\text{к})}$, $\text{BeC}_{2(\text{п})}$, $\text{Be}_2\text{C}_{(\text{к})}$, $\text{CaC}_{2(\text{к})}$, $\text{SrC}_{2(\text{к})}$,
^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu	$\text{Pu}_{(\text{п})}$, $\text{PuC}_{2(\text{к})}$, $\text{Pu}_2\text{C}_{3(\text{к})}$, $\text{Pu}^{+}_{(\text{п})}$
^{238}U , ^{236}U , ^{235}U	$\text{U}_{(\text{п})}$, $\text{UCl}_{(\text{п})}$, $\text{UCl}_{2(\text{п})}$, $\text{UCl}_{3(\text{п})}$, $\text{UCl}_{4(\text{п})}$, $\text{UC}_{(\text{к})}$, $\text{UC}_{2(\text{к})}$, $\text{U}_2\text{C}_{3(\text{к})}$, $\text{U}^{+}_{(\text{п})}$

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
^{36}Cl	$\text{Cl}_{(п)}, \text{Cl}_{2(п)}, \text{CCl}_{(п)}, \text{C}_2\text{Cl}_{(п)}, \text{C}_2\text{Cl}_{2(п)}, \text{NiCl}_{(п)}, \text{NiCl}_{2(п)}, \text{EuCl}_{3(п)}, \text{EuCl}_{2(к)}, \text{UCl}_{(п)}, \text{UCl}_{2(п)}, \text{UCl}_{3(п)}, \text{UCl}_{4(п)}, \text{BeCl}_{(п)}, \text{BeCl}_{2(п)}, \text{CaCl}_{(п)}, \text{CaCl}_{2(к)}, \text{CaCl}_{2(п)}, \text{SrCl}_{(п)}, \text{SrCl}_{2(к)}, \text{SrCl}_{2(п)}, \text{CsCl}_{(п)}, \text{CsCl}_{(к)}, \text{CaCl}^{+}_{(п)}, \text{SrCl}^{+}_{(п)}$
^{41}Ca	$\text{Ca}_{(п)}, \text{CaCl}_{(п)}, \text{CaCl}_{2(п)}, \text{CaCl}_{2(к)}, \text{CaC}_{2(к)}, \text{Ca}^{+}_{(п)}$
^{59}Ni	$\text{Ni}_{(п)}, \text{NiCl}_{(п)}, \text{NiCl}_{2(п)}, \text{Ni}^{+}_{(п)}, \text{Ni}_{(м)}, \text{Ni}_3\text{C}_{(к)}$
^{90}Sr	$\text{Sr}_{(п)}, \text{SrCl}_{(п)}, \text{SrCl}_{2(к)}, \text{SrCl}_{2(п)}, \text{SrC}_{2(к)}, \text{Sr}^{+}_{(п)}, \text{SrCl}^{+}_{(п)}$
$^{137}\text{Cs}, ^{134}\text{Cs}$	$\text{Cs}_{(п)}, \text{CsCl}_{(к)}, \text{CsCl}_{(п)}, \text{Cs}^{+}_{(п)}$
$^{236}\text{Np}, ^{237}\text{Np}, ^{238}\text{Np}, ^{239}\text{Np}$	$\text{Np}_{(п)}, \text{Np}_{(м)}$
$^{154}\text{Eu}, ^{155}\text{Eu}, ^{152}\text{Eu}$	$\text{Eu}_{(п)}, \text{EuCl}_{3(п)}, \text{EuCl}_{2(к)}, \text{Eu}^{+}_{(п)}$

Примечания. (м) – металлическая фаза, (к) – конденсированная фаза, (п) – парогазобразная фаза.

Графики рассчитанных с применением программного комплекса TERRA теплофизических характеристик системы радиоактивный графит – аргон приведены в на рисунках 1-9.

Изменение удельного объема системы представлено на рисунке 1. На всем рассматриваемом интервале температур параметр возрастает в виде прямой с углом наклона к оси абсцисс $\approx 45^\circ$. Рассматриваемый теплофизический параметр увеличивается с $0,023 \text{ м}^3/\text{кг}$ до $0,206 \text{ м}^3/\text{кг}$.

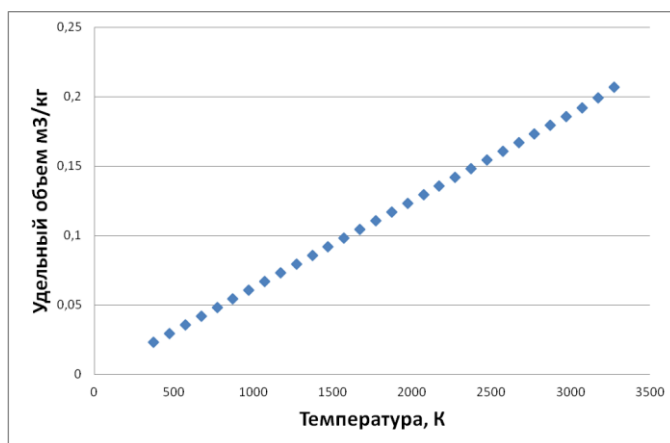


Рис. 1. Изменение удельного объема системы

Изменение удельной энтропии представлено на рисунке 2. В интервале температур 573-1273 удельная энтропия системы возрастает с небольшим отклонением от линейности. При температуре 1100 К наблюдается точка перегиба. При температурах выше 1573 К происходит линейное возрастание рассматриваемого параметра.

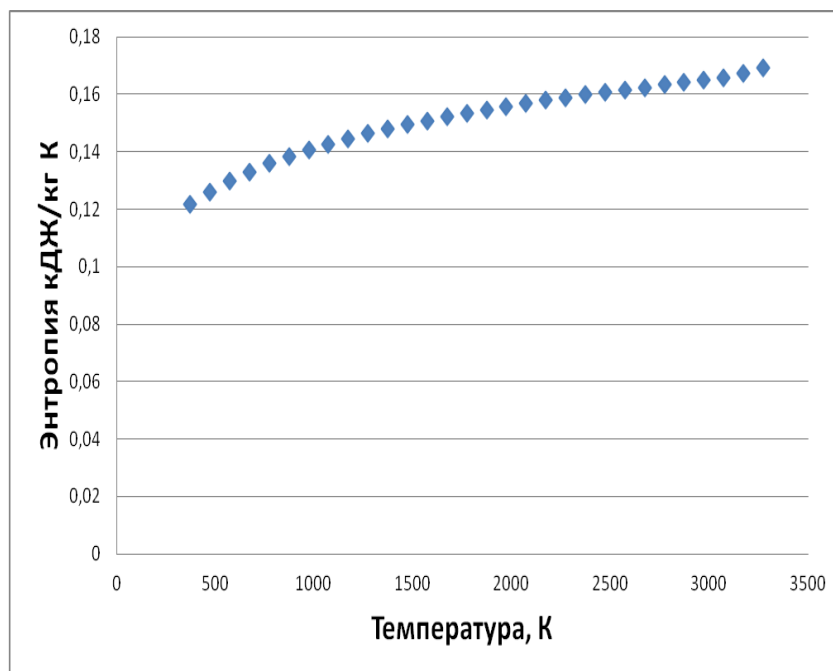


Рис. 2. Изменение удельной энтропии системы

Изменение удельной энтальпии системы представлено на рисунке 3. Полная удельная энтальпия в рассматриваемом температурном диапазоне от 373 до 3273 К увеличивается более чем в 60 раз.

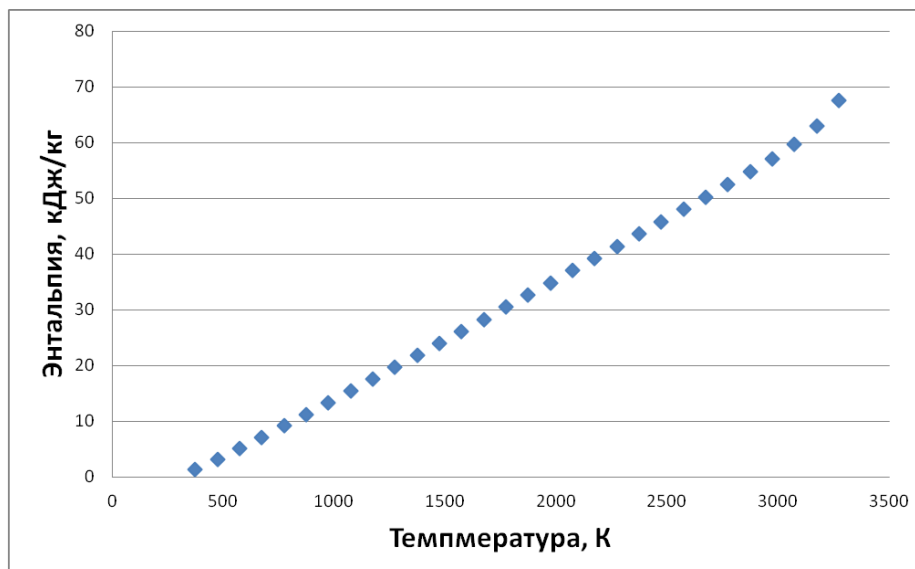


Рис. 3. Изменение удельной энтальпии системы

Изменение удельного числа молей в системе представлено на рисунке 4. При нагревании радиоактивного графита в атмосфере аргона до 2900 К удельное число молей не изменяется. В интервале температур 2900-3200 К наблюдается точка перегиба, затем происходит уменьшение рассматриваемой теплофизической характеристики с 30,32 моль/кг до 30,09 моль/кг. Это связано с переходом графита в паровую фазу.

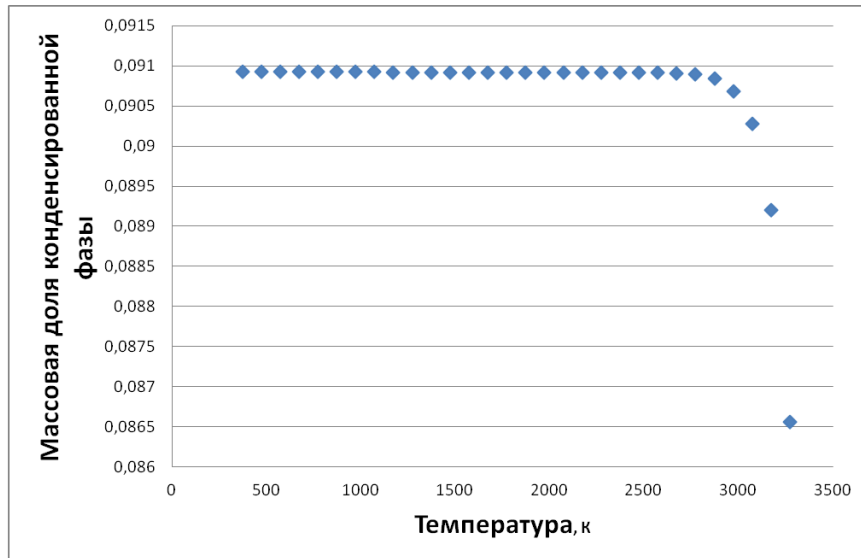


Рис 4. Изменение массовой доли конденсированной фазы

Изменение удельной внутренней энергии системы представлено на рисунке 5. В области температур 373-3073 массовая доля конденсированной фазы не изменяется и составляет 0,09. При температуре 3073 наблюдается точка перегиба. Дальнейший рост температуры ведет к уменьшению массовой доли конденсированной фазы до 0,08.

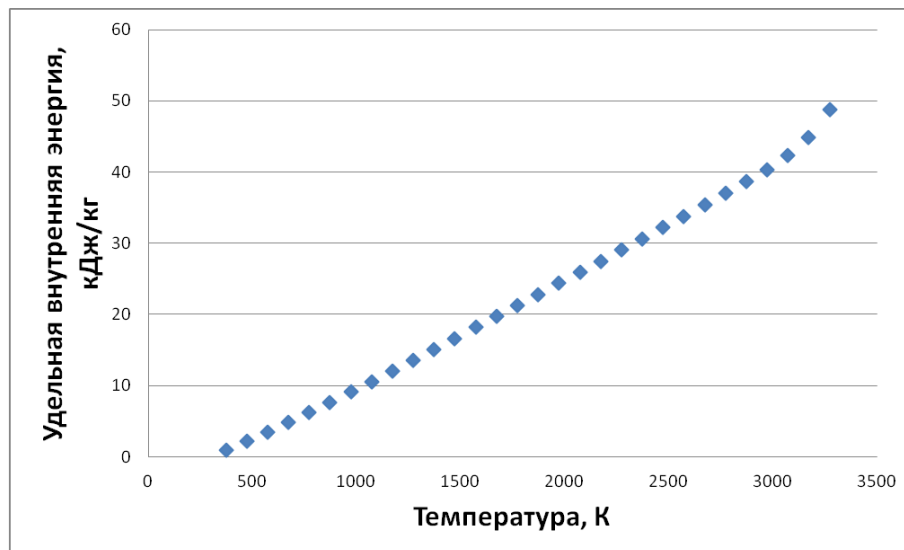


Рис. 5. Изменение удельной внутренней энергии системы

Изменение удельной равновесной теплоемкости системы представлено на рисунке 6. Удельная равновесная теплоемкость увеличивается при повышении температуры. В области температур 573-1073 К наблюдается точка перегиба. В температурном интервале 1073-2500 К. В температурном интервале 2850-3273 К наблюдается рост рассматриваемой теплофизической характеристики, что объясняется частичным переходом углерода в парообразное состояние. Общее возрастание параметра на всем температурном диапазоне составляет около 1,09 раза.

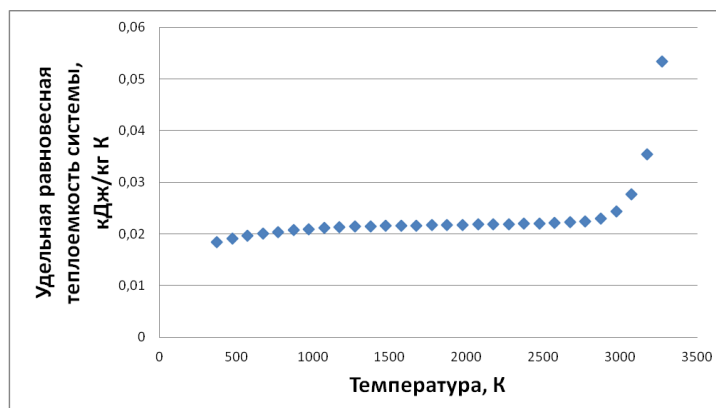


Рис. 6. Изменение удельной равновесной теплоемкости системы

Изменение удельной газовой постоянной представлено на рисунке 7. Удельная газовая постоянная при нагревании до 2773 К не изменяется, дальнейшее нарастание температуры приводит к возрастанию параметра с 6,87 до 7,53 КДж·моль/К. Рост данного параметра также связан с изменением баланса углерода в системе.

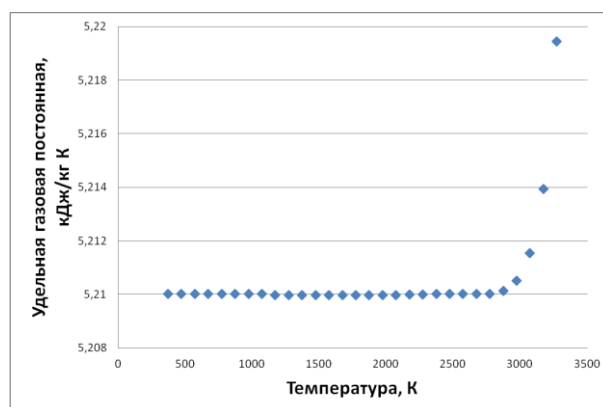


Рис. 7. Изменение удельной газовой постоянной

Изменение молярной массы газовой фазы представлено на рисунке 8. Молярная масса газовой фазы практически не изменяется, при больших температурах молярная масса газовой фазы увеличивается до 7,6 КДж·моль/К вследствие перехода углерода в парообразную фазу.

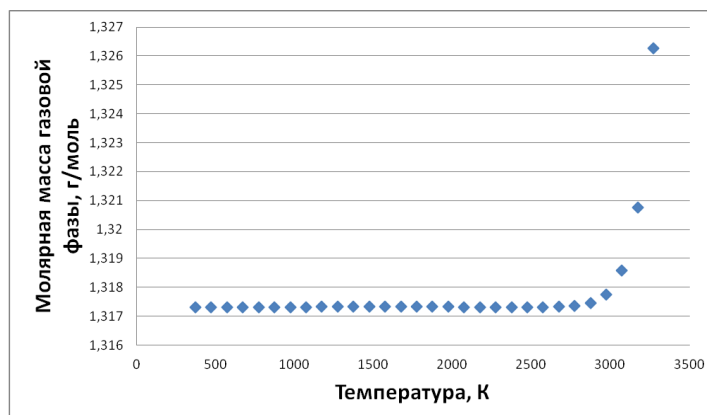


Рис. 8. Изменение молярной массы газовой фазы

Изменение равновесной теплоемкости газовой фазы представлено на рисунке 9. Равновесная теплоемкость газовой фазы увеличивается при росте температуры. Наиболее сильные изменения происходят при температуре свыше 2500 К. Это связано, прежде всего, с переходом углерода в парообразную форму.

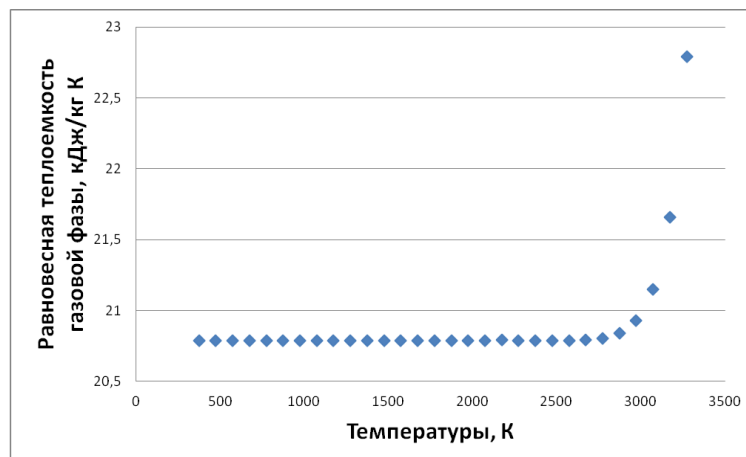


Рис. 9. Изменение равновесной теплоемкости газовой фазы

При нагревании системы до 2500 К основную массовую долю составляют вещества в конденсированном состоянии. Дальнейший рост температуры приводит к резкому уменьшению содержания конденсированной фазы и увеличению газовой. Таким образом при температуре свыше 2500 К происходит испарение веществ (в частности углерода) и переход их в газовую фазу.

Основной вклад в термодинамические свойства системы вносит графит. Рассмотренные точки перегиба в температурном интервале 573-1273 К объясняются твердофазными реакциями между металлами и углеродом с образованием и разложением карбидов. Повышение температуры выше 2773 К ведет к испарению графита. Ввиду этого начинает возрастать роль паровой фазы в теплофизических свойствах системы.

Список литературы:

1. Итоги деятельности Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» за 2015 год (печатная версия) // 2015. <http://www.rosatom.ru/about/publicnaya-otchetnost/>
2. Yang W.S. Advances in reactor concepts: Generation IV reactors // In: Proceedings of Research Workshop "Future Opportunities in Nuclear Power". Purdue University. October 16-17, 2014. Presentation, 18 pp.
3. Hoffelner W., Bratton R., Mehta H., Haegesawa K., Morton D.K. Next generation reactors / Energy and Power Generation Handbook: Established and Emerging Technologies/ Editor, K.B. Rao. – ASME, 2011, Chapter 23, 29pp.

4. Labar M.P., Shenoy A.S., Simon W.A., Campbell E.M., Hassan Y.A. The gas-turbine modular helium reactor // Nuclear Energy Materials and Reactors – Vol. 11. From Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). – 21pp.; www.eolss.net

5. ОПБ - 88/97 Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности атомных станций. Утверждены постановлением Госатомнадзора России от 14.11.1997 №9.

6. Матвеев Л.В., Рудик А.П. Почти все о ядерном реакторе. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 110 – 112.

7. Букринский А.М. Управление запроектными авариями в действующих нормативных документах России // Ядерная и радиационная безопасность. 2010. №1. С.16-25

8. Kolbin T.S., Barbin N.M., Terentev D.I., Alekseev S.G. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere. Computer experiments. // EPJ Web of Conferences 2015. С. 01013. DOI: 10.1051/epjconf/20158201013

9. Колбин Т.С., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Алексеев С.Г. Компьютерное моделирование термических процессов с участием радионуклидов U, Pu и Eu при утилизации радиоактивного графита в инертной атмосфере // Безопасность жизнедеятельности. 2017. № 2 (194). С. 40-45.

10. Колбин Т.С., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Алексеев С.Г. Поведение Eu, Pu, Am при сжигании радиоактивного графита в атмосфере кислорода. Компьютерный эксперимент // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. 2017. № 1-2 (103-104). С. 89-93.

11. Дан В.П., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Алексеев С.Г. Термодинамическое моделирование нагрева углеродной наночастицы C₉₄ при атмосферном давлении в среде аргона // Техносферная безопасность. 2015. № 1 (6). С. 19-22.

12. Алемасов В.Е., Дрегаллин А.Ф., Тишин А.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в 5 томах. М.: ВИНТИ. 1971.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА НЕОДИМА И
КАЛЬЦИЯ $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

**д.х.н., профессор Касенов Б.К.¹, Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б.,
Куанышбеков Е.Е.**

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова д. 63
¹kasenov1946@mail.ru

**HEAT AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF NANO-
DIMENSIONAL FERRO-CHROMO-Manganite NEODIM and CALCIUM
 $\text{NdCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ IN THE INTERVAL 298.15-673 K**

**grand ph.d., professor Kasenov B.K.¹, Sagintayeva Zh.I., Kasenova Sh.B.,
Kuanyshebekov E.E.**

Chemical and Metallurgical Institute. J. Abisheva
100009, Republic of Kazakhstan, Karaganda, 63, Ermekova str.

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673 К исследована теплоемкость нового наноразмерного ферро-хромо-манганита неодима и кальция $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ в интервале 298,15-673 К. Установлено, что соединение в этом интервале температур при 448 и 548 К претерпевает фазовые переходы II-рода. С учетом температур фазовых переходов вычислены температурные зависимости $C_p(T)$ и термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Ключевые слова: динамическая калориметрия, теплоемкость, температура, теплообмен, наноразмер.

Using the dynamic calorimetry method in the interval 298.15-673 K, the heat capacity of a new nanodimensional ferromagnetic-chromium-manganite of neodymium and calcium $\text{NdCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ was studied in the interval 298.15-673 K. It was established that the compound in this temperature range at 448 and 548 K undergoes second-order phase transitions. Taking into account the temperatures of phase transitions, the temperature dependences of $C_p(T)$ and the thermodynamic functions $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ and $\Phi_{xx}(T)$.

Keywords: dynamic calorimetry, heat capacity, temperature, heat exchange, nanosize.

Известно, что ферриты [1, с. 399], хромиты [1, с. 319] и манганиты [1, с. 373; 2, с. 12] редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают перспективными физическими и физико-химическими свойствами. На наш взгляд, также

уникальными характеристиками должно обладать соединение, в котором феррит, хромит и манганит представляет собой единую фазу в виде ферро-хромо-манганита и РЗЭ частично замещен щелочным и щелочноземельным металлом.

В связи с вышеизложенными, нами методом керамической технологии из оксидов Nd (III), Fe (III), Cr (III), Mn (III) и CaCO_3 синтезирован ферро-хромо-манганит $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$. Далее наноразмерные частицы синтезированного $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ получены измельчением их на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «ММ301». Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscop «JEOL» (Япония), (Рис. 1). Методом рентгенофазового анализа с последующим индiciрованием рентгенограммы установлено, что наноразмерный $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$: – $a=20,200\pm0,041 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^0=8242,41\pm0,12 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 1030,30\pm0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5,21$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,20\pm0,03 \text{ г/см}^3$.

Измерение удельной теплоемкости наноразмерного $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ проводили в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400 аналогично [3, с. 413]. При каждой температуре (через 25 К) проведено по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись.

Ниже в таблице 1 приведены результаты калориметрических исследований. Для усредненных значений удельных теплоемкостей вычислялись среднеквадратичное отклонение ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ).

Как видно из данных табл. 1 и рис. 1, что исследуемый ферро-хромо-манганит при 448 и 548 К претерпевает фазовые переходы II-ряда, вероятно, связанные с изменениями магнитных моментов, диэлектрической проницаемости, электросопротивления, эффектами Шоттки, появлениями точек Кюри, Нееля и др. С учетом температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимостей $C_p \sim f(T)$ наноразмерного $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ которые представлены в таблице 2.

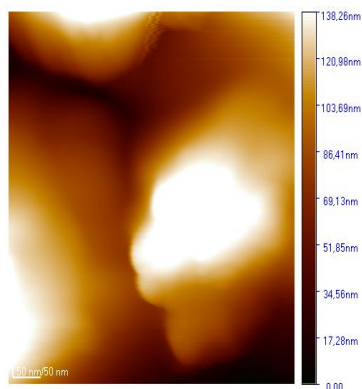


Рис. 1. Электронная микроскопия $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$

Из-за технических возможностей калориметра ИТ-С-400, которые не позволяют вычислить $S^\circ(298,15)$ из опытных данных по $C_p^\circ(T)$, стандартную энтропию $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ методом ионных инкрементов [4, с. 110-113] по схеме:

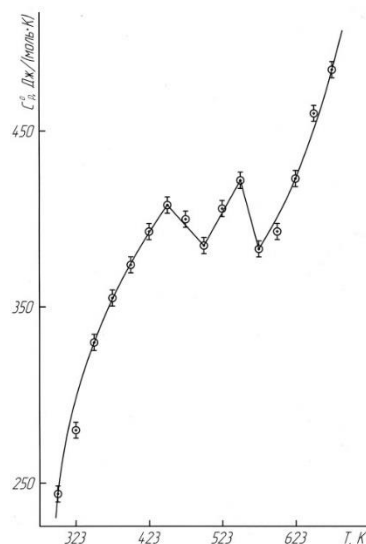


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$

T, К	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T, К	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	$0,5655 \pm 0,0147$	244 ± 18	498	$0,8941 \pm 0,0144$	385 ± 17
323	$0,6502 \pm 0,0107$	280 ± 13	523	$0,9424 \pm 0,0114$	406 ± 14
348	$0,7658 \pm 0,0129$	330 ± 15	548	$0,9780 \pm 0,0183$	421 ± 22
373	$0,8231 \pm 0,0179$	355 ± 21	573	$0,8879 \pm 0,0135$	383 ± 16
398	$0,8668 \pm 0,0097$	374 ± 12	598	$0,9114 \pm 0,0177$	393 ± 21
423	$0,9113 \pm 0,0116$	393 ± 14	623	$0,9812 \pm 0,0194$	423 ± 23
448	$0,9473 \pm 0,0111$	408 ± 13	648	$1,0663 \pm 0,0182$	460 ± 22
473	$0,9288 \pm 0,0076$	400 ± 9	673	$1,1241 \pm 0,0161$	485 ± 19

Таблица 2

Коэффициенты уравнений температурных зависимостей $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$

Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
647 ± 29	$-(190,2 \pm 8,5)$	$307,62 \pm 13,77$	298-448
614 ± 27	$-(459,1 \pm 20,5)$	-	448-498

Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
25±1	723,2±32,4	-	498-548
1273±57	-1553,4±69,5	-	548-573
-(1870±84)	2800,5±125,4	-(2127,27±95,23)	573-673

$$S^0(298,15)\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5(\text{тв.})} = S_i^0(298,15)\text{Na}^{3+} + 0,5S_i^0(298,15)\text{Ca}^{2+} +$$

$$+ S_i^0(298,15)\text{Fe}^{3+} + S_i^0(298,15)\text{Cr}^{3+} + S_i^0(298,15)\text{Mn}^{3+} + 6,5S_i^0(298,15)\text{O}^{2-}, (1)$$

где $S_i^0(298,15)$ – ионные энтропийные инкременты.

Стандартная энтропия наноразмерного $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$, вычисленная по схеме (1) равна 228 ± 7 Дж/(моль·К). С использованием опытных данных по $C_p^0(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ по известным соотношениям вычислены температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (таблица 3).

Таблица 3

Термодинамические функции наноразмерного
 $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ в интервале 298,15-675 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T)-H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
$\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$				
298,15	244±10	228±7	-	228±7
300	248±11	230±18	490±20	228±17
325	294±13	251±19	7290±330	229±17
350	329±15	274±20	15090±680	231±17
375	357±16	298±22	23680±1060	235±17
450	409±18	368±27	52640±2360	251±18
475	396±18	390±29	62680±2810	258±19
500	384±17	410±31	72440±3240	265±20
525	405±18	429±32	82330±3690	272±20
550	423±19	448±33	92680±4150	280±21
575	380±17	466±35	102660±4600	287±21
600	401±18	483±36	112460±5030	295±22
625	425±19	499±37	122780±5500	303±23
650	454±20	517±39	133760±5990	311±23

T, K	$C_p^\circ(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$	$S^\circ(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) \pm \Delta, \text{ Дж/моль}$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$
$\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$				
675	487 ± 22	534 ± 40	145510 ± 6510	319 ± 24

Таким образом, впервые в интервале 298,15-673 К исследована изобарная теплоемкость наноразмерного ферро-хромо-манганита $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$, выявлены температуры фазовых переходов II-рода, вычислены уравнения температурных зависимостей теплоемкости, а также функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Список литературы:

1. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
2. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С 10-16.
3. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Теплоемкость и термодинамические функции новых наноразмерных ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 410-416.
4. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В. сб. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Изд-во «Наука» СО АН СССР, 1987. С. 108-123.

УДК 536.2.022+537.311.38+539.21+534.1

ЭФФЕКТИВНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ МАКРОСКОПИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕД ДО И ПОСЛЕ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ

к.т.н., доцент Колесников Б.П.

Кубанский государственный технологический университет

350072, г. Краснодар, ул. Московская д. 2

gradient06@mail.ru

EFFECTIVE CONDUCTIVITY OF A PERCOLATION MODEL OF MACROSCOPICALLY UNBREGULATED MEDIA BEFORE AND AFTER THE THRESHOLD OF THE PROTECTION

ph.d., assoc. prof. Kolesnikov B.P.

Kuban State Technological University

350072, Krasnodar, 2, Moscovskaya str.

Настоящая работа относится к проблеме нахождения эффективной теплопроводности композитных материалов представляющих собой макроскопически неупорядоченные среды (МНС). Предложена модель МНС на основе представления ее структуры как совокупности различных сочетаний взаимопроникающих и взаимозависимых перколяционных и конечных кластеров компонентов системы, обладающих собственной проводимостью. Модель описывает поведение эффективной теплопроводности ниже и выше порога протекания, вне области размазки, а также непосредственно в области размазки. Получены зависимости для расчета (прогнозирования) эффективной теплопроводности во всем диапазоне существования определяющих параметров (концентрации, отношения проводимостей компонентов).

Ключевые слова: эффективная проводимость, перколяционный кластер, порог протекания, область размазки.

Annotation: present work is related to the problem of locating an effective thermal conductivity of composite materials which represent macroscopic unordered environments (MUE). A model of two-component MUE based on presenting its structure as a group combinations of different interpenetrating and interdependent and finite clusters of system's components is proposed. The model describes a conduct of effective thermal conductivity below and above the percolation threshold out of the spreading area and also in the spreading area directly. Functions for calculation (forecasting) of effective thermal conductivity at all diapason of determining parameters existence (concentration, proportion of components' conductivity) are obtained.

Keywords: effective conductivity, percolating cluster, percolation threshold, spreading area.

В современных условиях в различных областях техники применяется большое разнообразие композитных материалов, представляющих собой многокомпонентные макроскопически неупорядоченные среды (МНС), обладающие широким диапазоном теплофизических, электромагнитных, прочностных и других свойств. Поэтому нахождение эффективных параметров таких систем от свойств и перколяционной структуры распределения составляющих её компонентов является актуальной задачей.

Предметом исследования является эффективная теплопроводность (далее проводимость) МНС, характеризующая среду в целом (на размерах много больше характерных размеров макроскопических неоднородностей), которая в рассматриваемом случае зависит от концентрации компонентов ϑ_i и не требует усреднение по реализациям [1]. Ограничимся рассмотрением двухкомпонентной МНС, в которой ϑ_1, ϑ_2 - объёмная концентрация и λ_2, λ_1 - теплопроводности первого и второго компонента, соответственно. Принято, что $\lambda_1 \geq \lambda_2, v = \lambda_2 / \lambda_1 \leq 0$.

Известно значительное число работ посвященных разработке методов и моделей описывающих с той или иной степенью достоверности эффективную проводимость различных МНС, многие из которых, с точки зрения теории перколяции [2], можно разделить на «работающих» или только в области до или после порога протекания [3]. Другая часть работ посвящена исследованию поведения проводимости вблизи порога протекания. Примером такого подхода является иерархическая модель «слабого звена», которая основана на стандартной теории перколяции [1] и учитывает конечность отношения электропроводностей «проводящей» и «диэлектрической» фаз при описании эффективной проводимости в области до и после порога протекания, а также в области размазки (аналог области размытия фазового перехода 2-го рода). Однако эта модель описывает эффективную электропроводность МНС, которая не совпадает со средней по объёму, что характерно для теплопроводности, и не учитывает особенности МНС при отклонении перколяции от стандартной [4].

Целью работы является разработка математической модели МНС «работающей» в области до и после порога протекания (нижнего порога протекания [5, 6]) $\vartheta_1 = \vartheta_c$, включая область непосредственно вблизи порога протекания, а также получение по возможности простых расчётных и согласованных между собой зависимостей для нахождения (прогнозирования) эффективных переносных свойств во всем диапазоне изменения концентрации компонентов $0 \leq \vartheta_i \leq 1$ и отношения проводимостей $0 \leq v \leq 1$.

Модель строится на представлении МНС как совокупности различных сочетаний взаимопроникающих и взаимозависимых перколяционных

(бесконечных) ПК и конечных кластеров, составленных из элементов компонентов системы и обладающих собственной проводимостью [6, 7]. Модель состоит из двух частей – выше и ниже порога протекания. Рассмотрим первую часть модели – выше порога протекания.

При построении первой части модели [6] считаем, что её эффективная проводимость описывается системой трех уравнений (в отличие от используемой [3] системы двух уравнений)

$$\begin{aligned}\Lambda_e &= \vartheta_{01} \psi_{01} + v \vartheta_{02} \psi_{02} + v_{1-2} \vartheta_{1-2} \psi_{1-2}; \\ \vartheta_1 + \vartheta_2 &= \vartheta_{01} + \vartheta_{02} + \vartheta_{1-2} = 1; \\ \vartheta_{01} \psi_{01} + \vartheta_{02} \psi_{02} + \vartheta_{1-2} \psi_{1-2} &= 1,\end{aligned}\tag{1}$$

где $\Lambda_e = \lambda_e / \lambda_1$, λ_e - эффективная проводимость МНС, ϑ_{01} , ϑ_{02} - активная доля перколяционных кластеров [6, 7], соответственно первого и второго компонентов, участвующих в процессе переноса; $\vartheta_{1-2} = 1 - \vartheta_{01} - \vartheta_{02}$ - доля концентрации компонентов не входящих в состав проводящих частей перколяционных кластеров; ψ_{01} , ψ_{02} , ψ_{1-2} - отношения среднего по объему локальных проводящих областей градиента потенциала к среднему по объёму всей рассматриваемой области градиенту потенциала; $v_{1-2} = \lambda_{1-2} / \lambda_1$; λ_{1-2} - некая проводимость.

Из системы (1) следует выражение

$$\Lambda_e = \vartheta_{01} \psi_{01} + v \vartheta_{01} \psi_{02} + v_{1-2} (1 - \vartheta_{01} \psi_{01} - \vartheta_{02} \psi_{02}),$$

которое, с учетом условия $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$, принимает вид

$$\Lambda_e = \vartheta_{01} \psi_{01} + v \vartheta_{02} \psi_{02} + v_{1-2} [(\vartheta_1 - \vartheta_{01} \psi_{01}) + (\vartheta_2 - \vartheta_{02} \psi_{02})].\tag{2}$$

Два первых члена выражения (2) представляют собой относительные (безразмерные) проводимости перколяционных кластеров (предельно неоднородных систем [6]), определяющие процесс переноса соответственно только по первому компоненту и только по второму компоненту. Обозначив проводимость ПК первого λ_{01} (при условии $\lambda_2 = 0$) и ПК второго λ_{02} (при условии $\lambda_1 = 0$) компонентов, запишем $\Lambda_{01} = \lambda_{01} / \lambda_1 = \vartheta_{01} \psi_{01}$, $\Lambda_{02} = \lambda_{02} / \lambda_2 = \vartheta_{02} \psi_{02}$. Безразмерные проводимости Λ_{01} и Λ_{02} учитывают топологию перколяционных кластеров и являются интегральными характеристиками структуры МНС, которые в области от нижнего порога протекания до верхнего порога протекания [5, 6, 8], согласно теории перколяции, описываются показательной функцией $\Lambda_{0i} \propto (\vartheta_i - \vartheta_c)^t$, где $t = 2$ - фрактальный критический показатель [1, 6, 9]. Подставляя безразмерные проводимости Λ_{01} и Λ_{02} в (2) получим

$$\Lambda_e = \Lambda_{01} + \Lambda_{02} v + v_{1-2} [(\vartheta_1 - \Lambda_{01}) - (\vartheta_2 - \Lambda_{02})].\tag{3}$$

Представив v_{1-2} в виде $v_{1-2} = \frac{v_2}{av_2 + b}$, преобразуем выражение (3)

$$\Lambda_e = \Lambda_{01} + \Lambda_{02}v + \frac{v[(\vartheta_1 - \Lambda_{01}) - (\vartheta_2 - \Lambda_{02})]}{av_2 + b}. \quad (4)$$

При условии $v=1$, откуда следует $\Lambda_e=1$, из выражения (4), учитывая что $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$, получим $a=1-b$.

После дифференцирования уравнения (4), имеем

$$\frac{\partial \Lambda_e(v)}{\partial v} = \Lambda_{02} + \frac{(av_2 + b)(1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02}) - v_2(1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})a}{(a+b)^2}. \quad (5)$$

Учитывая, что при $v=1$ выполняется условие $\frac{\partial \Lambda_e(v)}{\partial v} = \vartheta_1$, из (5) найдём значения $b = (\vartheta_2 - \Lambda_{02})/(1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})$ и $a = (\vartheta_1 - \Lambda_{01})/(1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})$, с учётом которых окончательно получим четырёхпараметрическую аппроксимационную формулу [10] для расчёта безразмерной эффективной проводимости двух компонентных МНС

$$\Lambda_e = \Lambda_{01} + \Lambda_{02}v + \frac{v(1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})^2}{v(\vartheta_1 - \Lambda_{01}) + (\vartheta_2 - \Lambda_{02})}. \quad (6)$$

Члены выражения (6) можно интерпретировать проводимостями перколяционных кластеров соответствующих компонентов и проводимости элементов компонентов, контактирующих между собой и не входящих в состав проводящих частей перколяционных кластеров.

Анализ формулы (6) показывает, что выше порога протекания ($\vartheta_c \leq \vartheta_1 \leq 1$) она выдерживает различные предельные переходы для случаев: $v=1 \rightarrow \Lambda_e=1$, $v=0$ (как для случая $\lambda_2=0$, так и при $\lambda_1 \rightarrow \infty$) $\rightarrow \Lambda_e = \Lambda_{01}$, а при соответствующих сочетаниях значений Λ_{0i} и v трансформируется в ряд известных формул: при $\Lambda_{02} = \vartheta_2$ – в формулу для параллельных, а при $\Lambda_{01} = 0$ и $\Lambda_{02} = 0$ – для перпендикулярных к потоку слоистых систем [3], при $\Lambda_{01} = \vartheta_1^2$ – для систем с взаимопроникающими компонентами [3], при $v=0$ и $\Lambda_{02}=0$ – трансформируется в выражение $\Lambda_0(\vartheta_1) = \vartheta_1^{1.5}$, применяемое для расчёта проводимости пористых тел с изолированными изометрическими порами [11, 12].

Для случая ниже порога протекания ($\vartheta_1 < \vartheta_c$), когда $\Lambda_{01}=0$, формула (6) переходит в выражение

$$\Lambda_e = \Lambda_{02}v_2 + \frac{v(1 - \Lambda_{02})^2}{v\vartheta_1 + (\vartheta_2 - \Lambda_{02})},$$

которое целесообразно представить как

$$\Lambda_e^* = \lambda_e / \lambda_2 = \Lambda_{02} + \frac{(1 - \Lambda_{02})^2}{v_2 \vartheta_1 + (\vartheta_2 - \Lambda_{02})} \geq 1. \quad (7)$$

При $v = 0$ ($\lambda_1 \rightarrow \infty$) из (7) получаем выражение

$$\lambda_e / \lambda_2 = \Lambda_{02} + \frac{(1 - \Lambda_{02})^2}{(\vartheta_2 - \Lambda_{02})}$$

для МНС с изолированными включениями проводящего компонента, которое в области ниже порога протекания не учитывает образования и рост конечных кластеров до размера перколяционного кластера, так как в предельном случае при $\vartheta_1 \rightarrow \vartheta_c$ ($\vartheta_2 \rightarrow 1 - \vartheta_c$) и $\lambda_1 \rightarrow \infty$ должно выполняться условие $\lambda_e / \lambda_2 \rightarrow \infty$. Следовательно первую часть модели можно использовать только при рассмотрении перколяционных структур выше порога протекания.

При построении второй части модели (ниже порога протекания) исходим с того, что в момент возникновения ПК проводящего компонента, строго при $\vartheta_1 = \vartheta_c$, его плотность будет составлять ϑ_c^2 (с учетом вероятности сохранения встречи элементов первого компонента, входящих в ПК, согласно теории физики и статистики пористых тел [12]), а его сопротивление $-R_c = v \vartheta_c^2$. Положим, что при $\vartheta_1 < \vartheta_c$ условный ПК плотностью ϑ_c^2 (назовем его «смешанным» ПК), будет состоять из двух соединенных последовательно частей: из элементов только первого компонента, плотностью ϑ_1^2 и сопротивлением $v \vartheta_1^2$, и элементов только второго компонента, плотностью и сопротивлением $\vartheta_c^2 - \vartheta_1^2$. Безразмерная проводимость такого «смешанного» ПК равна

$$\Lambda_{1-2}^* = \frac{\vartheta_c^2}{v \vartheta_1^2 + (\vartheta_c^2 - \vartheta_1^2)}. \quad (8)$$

Тогда с учетом веса составляющих и заменой Λ_{01} на проводимость «смешанного» ПК из выражения (6) получим

$$\Lambda_e^* = \frac{\vartheta_c^4}{v \vartheta_1^2 + (\vartheta_c^2 - \vartheta_1^2)} + (\Lambda_{02} - \vartheta_c^2 - \vartheta_1^2) + \frac{(1 - \vartheta_1^2 - \Lambda_{02})^2}{v(\vartheta_1 - \vartheta_1^2) + (\vartheta_2 - \Lambda_{02})}. \quad (9)$$

Формула (9) выдерживает предельные переходы для случаев: $\vartheta_1 = 0 \rightarrow \Lambda_e^* = 1$, $v = 1 \rightarrow \Lambda_e^* = 1$, $v = 0$ ($\lambda_2 \neq 0$) и $\vartheta_1 = \vartheta_c$ выполняется условие $\Lambda_e^* \rightarrow \infty$.

Из формул (6) и (9) следует, что $\Lambda_e = 0$ ($\lambda_2 = 0, \lambda_1 \neq \infty$) и $(\Lambda_e^*)^{-1} = 0$ ($\lambda_2 \neq 0, \lambda_1 = \infty$) при словии $v = 0$ и $\vartheta_1 = \vartheta_c$. При значениях $v \neq 0$, учитывая, что в области размазки

$(\vartheta_c - \Delta \leq \vartheta_1 \leq \vartheta_c + \Delta)$ должно выполняться условие $\Lambda_e = (\Lambda_e^*)^{-1}$, выражения (6) и (9) позволяют найти зависимость $\Delta = f(v)$ (при $v = 0 \rightarrow \Delta = 0$).

Отметим, что характер зависимости (8) практически совпадает с показательной функцией $\Lambda_{oi} \propto (\vartheta_i - \vartheta_c)^{-q}$ описывающей поведение безразмерной электропроводности в области ниже порога протекания ($q = 0.73$ - фрактальный критический показатель) [1,9].

Таким образом, предложенная модель для расчета эффективной проводимости МНС «работает» во всей области изменения определяющих параметров:

- ниже порога протекания, вне области размазки ($0 \leq \vartheta_1 \leq \vartheta_c - \Delta$), эффективная проводимость рассчитывается по формуле (9);
- выше порога протекания, вне области размазки ($\vartheta_c + \Delta \leq \vartheta_1 \leq 1$), эффективная проводимость рассчитывается по формуле (6);
- в области размазки ($\vartheta_c - \Delta \leq \vartheta_1 \leq \vartheta_c + \Delta$) эффективная проводимость рассчитывается из условия $\lambda_e = \lambda_1 \Lambda_{e, \vartheta_1 = \vartheta_c + \Delta} = \lambda_2 \Lambda_{e, \vartheta_1 = \vartheta_c - \Delta}^*$.

Модель позволяет учитывать реальные структурные характеристики МНС путем использования значений Λ_{oi} , полученных либо экспериментальными либо модельными способами [5], в зависимости от физико-механических свойств компонентов, технологии процессов консолидации и при отклонении перколяции от стандартной [4].

Список литературы:

1. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложение, алгоритмы. Учебное пособие. М.: Едиториал УРСС, 2002. 112 – с.
2. Снарский А. А., Безсуднов И. В., Севрюков В. А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: От теории среднего поля до перколяции. – М.: ЛКИ, 2007. – 304 с.
3. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л., Энергоатомиздат, 1991. 246 с.
4. Любшин Д.С. Однокластерные перколяционные системы и модели гранулированных металлов. Диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук. Черноголовка – 2009.
5. Колесников Б. П. Математическая модель перколяционного кластера.// XXII Международная конференция «Математика. Экономика. Образование». VIII Международным симпозиум «Ряды Фурье и их приложения». Труды. Изд-во Фонд науки и образования, Ростов н/Д, 2015. с. 82 - 86.
6. Колесников Б. П. Проводимость предельно неоднородных гетерогенных

систем.// III Международная научно-техническая конференция «современные методы и средства исследования теплофизических свойств веществ» 20 – 22 мая 2015г.: Сборник трудов. – Спб.: НИУ ТТМО; ИХ и БТ, 2015, с. 64 – 65.

7. Б.П. Колесников, А.С. Магомадов. Физико-механические свойства предельно неоднородных макроскопических неупорядоченных сред.// III Международная научно-техническая конференция «современные методы и средства исследования теплофизических свойств веществ» 20 – 22 мая 2015г.: Сборник трудов. – Спб.: НИУ ТТМО; ИХ и БТ, 2015, с. 39 – 40.

8. Лекция № 10. Моделирование ансамблей и решеток частиц и пор. <http://do.gendocs.ru/docs/index-80225.html?page=2>.

9. Виноградов А. П. Электродинамика композитных материалов. М.: УРСС, 2001. – 208 с.

10. Колесников Б.П. Аппроксимационный подход к расчету проводимости многокомпонентных композиционных материалов. // Технические и технологические системы: материалы Второй международной научной конференции ТТС – 10. Сборник материалов. - Краснодар: КВВАУЛ, 2010, С. 126 – 130.

11. Зорин Ф. И., Котосонов А. С. Проводимость пористых тел. – Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 8, с. 1535 – 1536.

12. Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫХ ПАРАМЕТРОВ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

к.т.н., доцент Конышева Н.А.¹, Чуриков А.А.

ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет

392000, г. Тамбов, ул. Советская д. 106

¹nata-burenina@mail.ru

DEFINITION OF MINIMALLY ALLOWABLE PARAMETERS OF THE SAMPLES REVIEWED IN THERMOPHYSICAL CONTROL

ph.d., assoc. prof. Konysheva N.A.¹, Churikov A.A.

FGBOU VO Tambov State Technical University

392000, Tambov, 106, Sovietskaya str.

Для метода неразрушающего контроля комплекса теплофизических свойств образцов из ортотропных материалов получена оценка адекватности реального теплового процесса эксперимента исследуемой идеализированной модели; определены минимально допустимые геометрические параметры исследуемых образцов.

Ключевые слова: теплофизические свойства, метод неразрушающего контроля, ортотропные материалы, теплообмен.

For the method of nondestructive testing of a complex of thermophysical properties of samples from orthotropic materials, an estimate is obtained of the adequacy of the actual thermal process of the experiment of the idealized model under study; the minimum permissible geometric parameters of the samples under study are determined.

Keywords: thermophysical properties, nondestructive testing method, orthotropic materials, heat exchange.

Для контроля теплофизических свойств (ТФС) образцов из ортотропных материалов решена краевая задача теплопроводности и разработана измерительная схема [1, с. 36]. Физическая модель метода неразрушающего контроля (НК) комплекса ТФС образцов из ортотропных материалов представлена на рисунке 1.

Для реализации метода, измерительное устройство помещается на плоский участок поверхности исследуемого тела; создается тепловое воздействие; тепловая информация с поверхности тела снимается в виде значений плотности теплового потока $q(t)$, значений температуры в центре нагреваемого квадратного участка и в двух точках, расположенных за нагревателем на взаимно перпендикулярных осях. Метод предполагает квадратный источник

теплоты со стороной 2ℓ . Опорная часть корпуса измерительного устройства (зонда) является основой для нагревателя, датчиков теплового потока и температур, условно представлена в форме прямоугольного параллелепипеда со стороной $2L_3$ (рис. 1).

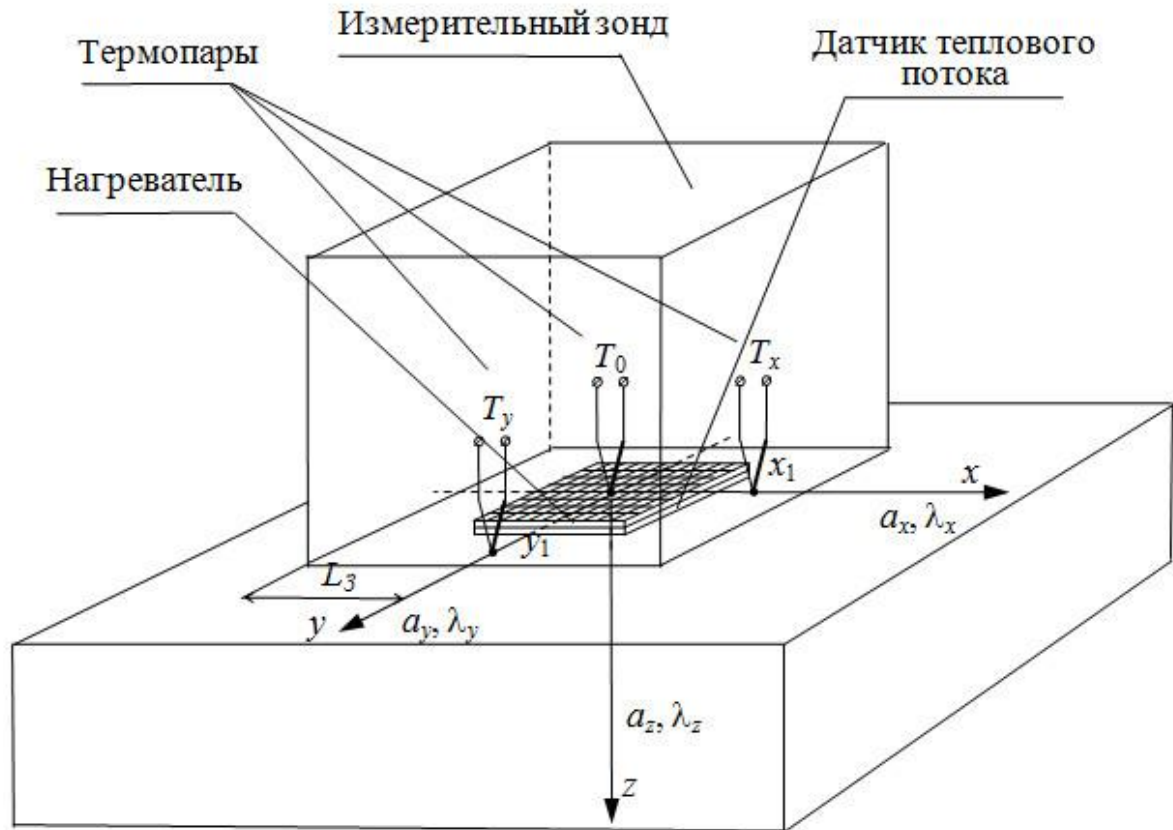


Рис. 1. Физическая модель метода

Для проведения корректного эксперимента по определению ТФС по всей плоскости $z = 0$ контакта зонда с исследуемым образцом ($\ell \leq |x| \leq L_3$, $\ell \leq |y| \leq L_3$), кроме участка нагревателя, обеспечиваются условия, близкие к условиям идеальной теплоизоляции. В измерительном устройстве это обеспечивается за счёт использования в качестве подложки зонда материала с высокими теплоизоляционными свойствами – рипора с теплопроводностью $\lambda = 0,028$ Вт/(м·К), величина которой меньше теплопроводности исследуемых материалов. Кроме того, конструктивно обеспечивается воздушный зазор в области контакта ($\ell \leq |x| \leq L_3$, $\ell \leq |y| \leq L_3$, $z = 0$). В центре квадрата располагается рабочий спай датчика температуры T_0 , посредством которого измеряется избыточная температура в центральной точке зоны нагрева. На подложке измерительного зонда от центра нагрева по двум взаимно перпендикулярным осям в точках x_1 и y_1 расположены датчики температуры T_x и T_y , соответственно. В качестве термодатчиков используются термоэлектрические преобразователи – термопары.

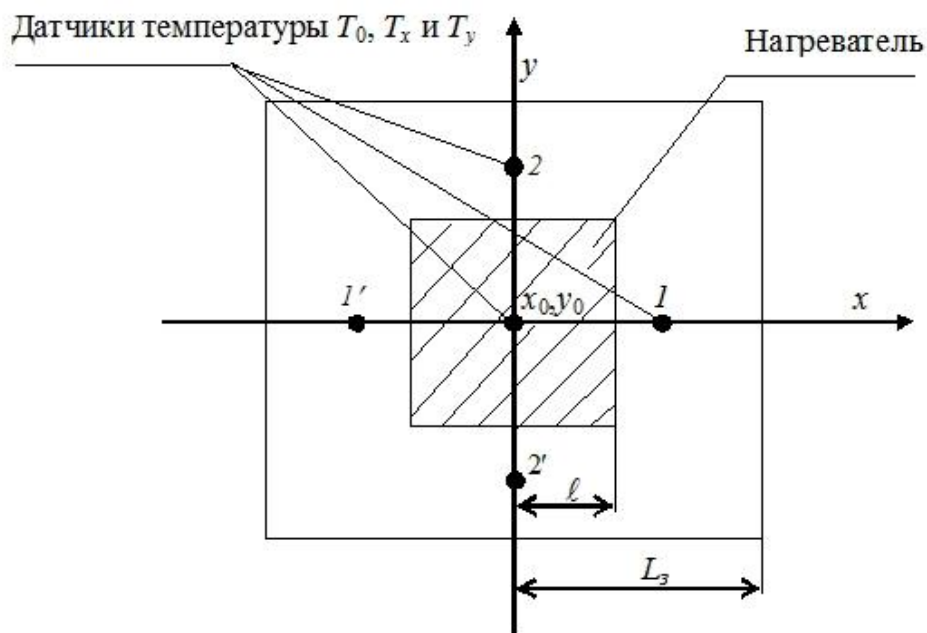


Рис. 2. Схема расположения датчиков температуры

Для повышения надежности измерения величины сигнала используются ещё две термопары, расположенные симметрично относительно центра квадрата на взаимно перпендикулярных осях в точках 1' и 2' (рис. 2).

Величина q измеряется датчиком теплового потока, расположенного под электронагревателем.

Чтобы обеспечить адекватность реального теплового процесса эксперимента выбранной идеализированной математической модели метода рассмотрим одну из составляющих методической погрешности НК ТФС, обусловленную конечными размерами исследуемого образца.

Проведём анализ влияния размеров исследуемого тела по координатам x , y , z .

Определение минимальной толщины исследуемого образца

Условие полуограниченности исследуемых образцов при НК ТФС по координате z на практике может не выполняться. Толщина исследуемого ортотропного тела может оказаться не достаточно большой при определенных условиях эксперимента, и тогда произойдет, так называемый, “тепловой пробой”, т. е. с противоположной к тепловому воздействию стороны исследуемого образца нарушится начальная температура, т.е. нарушатся заданные граничные условия модели теплового процесса. С целью исключения влияния конечных размеров образца по координате z (толщины) на его температурное поле и измеряемые в эксперименте тепловые параметры были определены допустимые режимные параметры эксперимента в зависимости от заданной толщины исследуемого образца, обеспечивающие заданную точность проведения НК комплекса ТФС [1, с. 59].

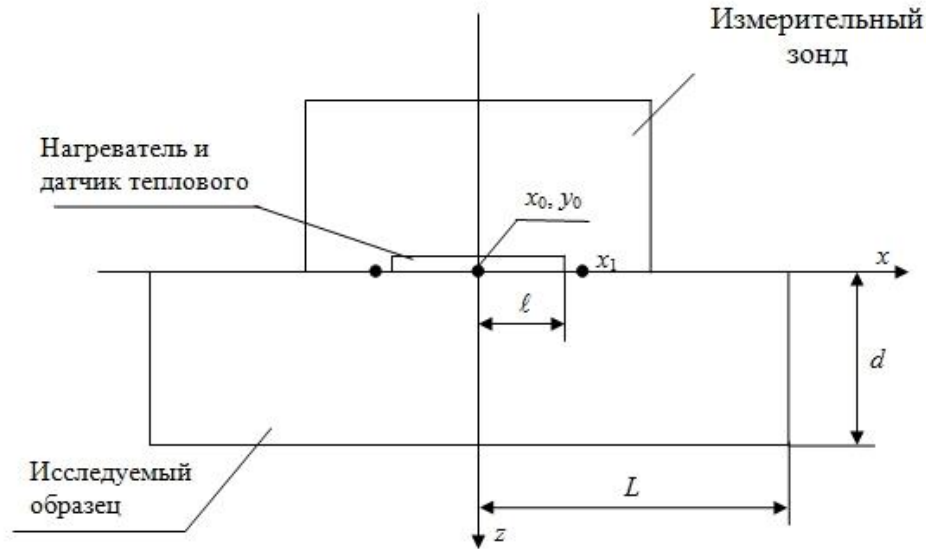


Рис. 3. Модель расположения измерительного зонда на пластине толщиной d

Минимальную толщину исследуемого образца будем искать из сравнения задач тепловых процессов в полуограниченном теле и в неограниченной пластине толщиной d .

Полагаем, что температура неограниченной пластины имеет произвольное начальное распределение. Нагрев пластины осуществляется через участок поверхности $z = 0$ в виде квадрата со стороной 2ℓ (см. рис. 3). Во время эксперимента поверхность $z = d$ будет находиться в свободном тепловом контакте с окружающей средой. В общем виде задача теплопроводности запишется с помощью граничного условия 3-его рода [2, с. 12]

$$\lambda_z \left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial z} \right|_{z=d} - \alpha_d(U) [U(x, y, z, t) - U_{\tilde{n}\tilde{d}}] = 0, \quad (1)$$

где $U(x, y, z, t)$ - температура пластины; $U_{\tilde{n}\tilde{d}}$ - температура среды; $\alpha_d(U)$ - коэффициент теплообмена пластины с внешней средой при температуре U на поверхности $z = d$.

Рассмотрим два случая:

1. Пластина контактирует с поверхностью $z = d$ с идеальным изолятором тепла $\alpha_d = 0$. Для этого зависимость (1) запишется в следующем виде:

$$\left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial z} \right|_{z=d} = 0.$$

2. Пластина поверхностью $z = d$ накладывается на идеальный проводник тепла $\alpha_d = \infty$. Здесь условие (1) примет вид:

$$U(x, y, z, t) = 0.$$

Предположим, что в течение времени всего эксперимента температура окружающей среды остаётся неизменной и равной начальной температуре образца. Как и в исходной модели положим её равной нулю, тогда избыточная температура образца по отношению к начальной $U_{\tilde{n}\tilde{\delta}} = 0$ может быть описана решением следующей краевой задачи теплопроводности:

$$\frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial t} = a_x \frac{\partial^2 U(x, y, z, t)}{\partial x^2} + a_y \frac{\partial^2 U(x, y, z, t)}{\partial y^2} + a_z \frac{\partial^2 U(x, y, z, t)}{\partial z^2}, \quad (2)$$

$$t > 0, \quad -\infty < x < \infty, \quad -\infty < y < \infty, \quad 0 \leq z < \infty;$$

$$U(x, y, z, 0) = 0, \quad U(x, y, z, t) \rightarrow 0, \quad \text{при } x, y \rightarrow \infty; \quad (3)$$

$$\lambda_z \left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = -q(x, y, t), \quad (4)$$

$$q(x, y, t) = \begin{cases} q(t), & \text{если } |x| \leq \ell, |y| \leq \ell, \\ 0, & \text{если } |x| > \ell, |y| > \ell; \end{cases}$$

$$\left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad (5)$$

$$\lambda_z \left. \frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial z} \right|_{z=d} - \alpha_d(U) U(x, y, z, t) = 0, \quad (6)$$

Решая задачу (2)-(6) [1, с. 53], были получены уравнения временной интегральной характеристики (ВИХ) избыточной температуры $U^*(x, y, z, p)$ поверхности исследуемого ортотропного тела $z = 0$:

1. Для первого случая, когда $\alpha_d = 0$:

$$U_{\tilde{e}\tilde{\zeta}}^*(x, y, p) = \frac{4}{\pi^2} \frac{q^*(p)\ell}{\lambda_z} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\sin \mu \sin \eta \cos\left(\frac{\mu x}{\ell}\right) \cos\left(\frac{\eta y}{\ell}\right) \text{cth}(m\sqrt{g_z + n_x^z \mu^2 + n_y^z \eta^2})}{\mu \eta \sqrt{g_z + n_x^z \mu^2 + n_y^z \eta^2}} d\eta d\mu, \quad (7)$$

где $U_{\tilde{e}\tilde{\zeta}}^*(x, y, p)$ - температура поверхности образца, который контактирует с идеальным изолятором.

2. Для второго случая, когда $\alpha_d = \infty$:

$$U_{\tilde{i}\tilde{\delta}}^*(x, y, p) = \frac{4}{\pi^2} \frac{q^*(p)\ell}{\lambda_z} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\sin \mu \sin \eta \cos\left(\frac{\mu x}{\ell}\right) \cos\left(\frac{\eta y}{\ell}\right) \text{th}(m\sqrt{g_z + n_x^z \mu^2 + n_y^z \eta^2})}{\mu \eta \sqrt{g_z + n_x^z \mu^2 + n_y^z \eta^2}} d\eta d\mu. \quad (8)$$

где $U_{\tilde{i}\tilde{\delta}}^*(x, y, p)$ - температура поверхности образца, который контактирует с

идеальным проводником тепла; $g_z = \frac{p\ell^2}{a_z}$, $n_x^z = \frac{a_x}{a_z}$, $n_y^z = \frac{a_y}{a_z}$, $\mu = s\ell$,

$\eta = r\ell$, $m = \frac{d}{\ell}$; p – параметр интегрального преобразования Лапласа; s, r – параметры косинус-преобразования Фурье по координатам x и y соответственно.

При $0 < d < \infty$

$$U_{i\delta}^*(x, y, z, p) \leq U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p) \leq U_{e\zeta}^*(x, y, z, p). \quad (9)$$

Чтобы оценить толщину d для исследуемых образцов, учитывая вид функций $\text{th}(x)$ и $\text{cth}(x)$, можем записать $\text{th}(x_1) > \text{th}(x_2)$, а $\text{cth}(x_1) < \text{cth}(x_2)$ при условии, что $x_1 > x_2$. Тогда (9) проанализируем в следующем виде:

$$\text{th}(m\sqrt{g_z})U^*(x, y, z, p) < U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p) < \text{cth}(m\sqrt{g_z})U^*(x, y, z, p)$$

или

$$\text{th}(m\sqrt{g_z}) < \frac{U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p)}{U^*(x, y, z, p)} < \text{cth}(m\sqrt{g_z}), \quad (10)$$

где $U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p)$ – ВИХ температуры в точке поверхности пластины толщиной d с произвольными граничными условиями (1); $U^*(x, y, z, p)$ – ВИХ температуры поверхности полуограниченного тела.

При увеличении аргумента функции тангенс и котангенс стремятся к единице. Тогда для неравенства (10) видно, что при увеличении комплекса $m\sqrt{g_z}$ значение ВИХ температуры $U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p)$ поверхности пластины будет стремиться к значению ВИХ $U^*(x, y, z, p)$ температуры поверхности полуограниченного тела.

Относительная погрешность $\delta_d(U)$, показывающая адекватность ВИХ температуры поверхности пластины $U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p)$ и температуры поверхности полуограниченного тела, запишется в следующем виде:

$$\delta_d(U) = \frac{U^*(x, y, z, p) - U_{\tilde{n}\delta}^*(x, y, z, p)}{U^*(x, y, z, p)}.$$

Из (10) получим неравенства:

$$m\sqrt{g_z} \geq \text{arth}(1 - \delta_d) \text{ или } m\sqrt{g_z} \leq \text{arch}(1 - \delta_d), \quad (11)$$

где δ_d – наибольшая допустимая относительная погрешность.

Из (11) для значения параметра $g_z = 0,2$ и заданной погрешности δ_d для разных нагревателей определим допустимую минимальную толщину исследуемых образцов. Результаты расчётов показаны в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчётов

$\ell, \text{ м}$	$d, \text{ м}$					
	$\delta_d = 0,001 \%$	$\delta_d = 0,01 \%$	$\delta_d = 0,1 \%$	$\delta_d = 0,5 \%$	$\delta_d = 1 \%$	$\delta_d = 1,5 \%$
0,02	0,111	0,11	0,104	0,083	0,066	0,054
0,016	0,089	0,088	0,083	0,067	0,052	0,043
0,01	0,056	0,055	0,052	0,042	0,033	0,027

Определение минимально допустимых размеров исследуемого образца по координатам x и y

Для того чтобы избежать влияния ограниченных размеров исследуемого образца на температурное поле и измеряемые экспериментальные параметры, определим минимальные размеры образца по координатам x и y , при которых обеспечивается заданная точность контроля.

Необходимо в плоскости $z = 0$ исследуемого образца на участке $\ell \leq |x| \leq L$, $\ell \leq |y| \leq L$ (вне нагревателя, рис. 3), по направлениям x и y , определить координаты, в которых происходит изменение ВИХ температуры до заданного минимального значения ω . Здесь ω – отношение ВИХ температуры поверхности $z = 0$ в точке $x = L$ (если рассматривать направление x) к ВИХ температуры этой поверхности в точке $x = y = 0$.

Минимально допустимую величину L исследуемого образца по координатам x и y найдём из условия достижения на его предполагаемой границе $x = y = L$ в плоскости $z = 0$ заданного отношения ВИХ температур для направления x :

$$\omega(n_y, g_x, B_x) = \frac{V_x(n_y, g_x, B_x)}{V_0(n_y, g_x)} = \frac{U^*(L, 0, p)}{U^*(0, 0, p)}, \quad (12)$$

где $U^*(L, 0, p)$ – ВИХ температуры в точке $x = L$ поверхности $z = 0$:

$$U^*(L, 0, p) = \frac{4}{\pi^2} \frac{q\ell}{p\theta_z \sqrt{a_x}} V_x(n_y, g_x, B_x),$$

где

$$V_x(n_y, g_x, B_x) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\sin \mu \sin \eta \cos(\mu B_x)}{\mu \eta \sqrt{g_x + \mu^2 + n_y \eta^2}} d\mu d\eta;$$

$U^*(0, 0, p)$ – ВИХ температуры в центральной точке под нагревателем поверхности $z = 0$:

$$U^*(0, 0, p) = \frac{4}{\pi^2} \frac{q\ell}{p\theta_z \sqrt{a_x}} V_0(n_y, g_x),$$

где

$$V_0(n_y, g_x) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\sin \mu \sin \eta}{\mu \eta \sqrt{g_x + \mu^2 + n_y \eta^2}} d\mu d\eta;$$

$B_x = \frac{L}{\ell}$ - относительный размер исследуемого образца по координате x ;

$$n_y = \frac{a_y}{a_x}; \quad g_x = \frac{p\ell^2}{a_x}.$$

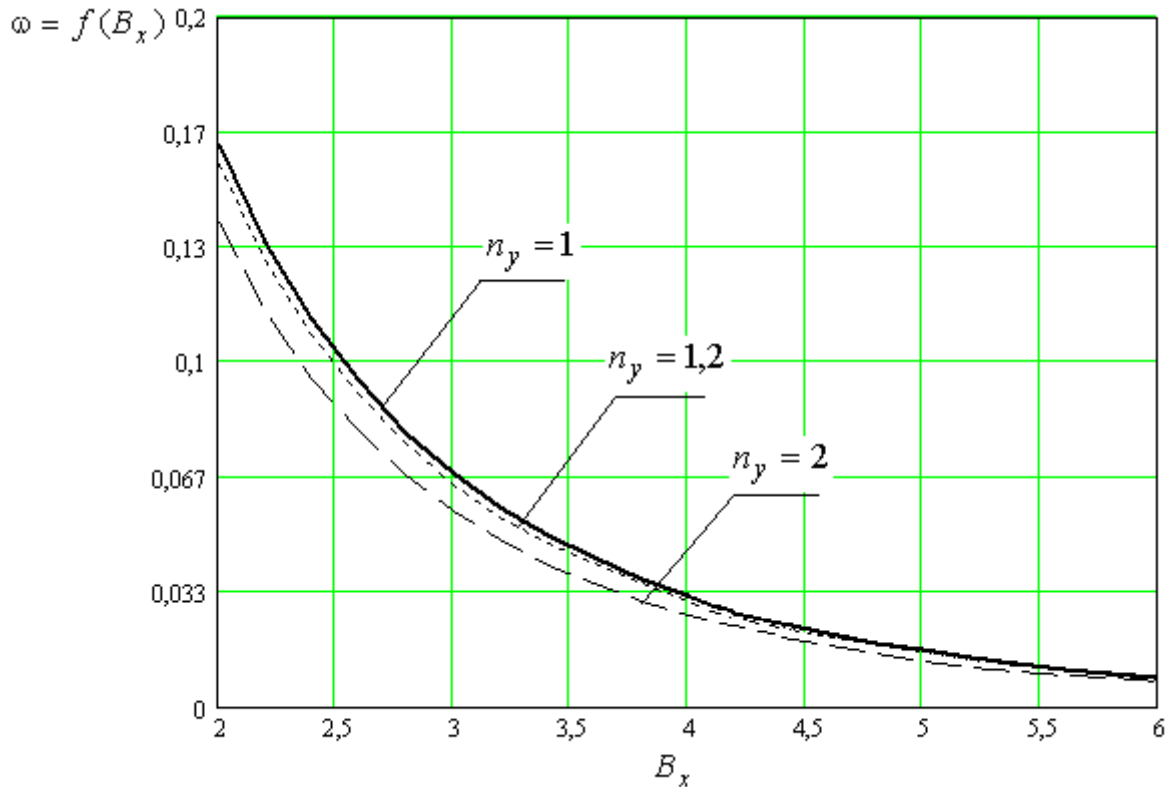


Рис. 4. Графики зависимости $\omega = f(B_x)$ для различных n_y

Используя ранее найденные нами закономерности [3, с. 21], при $g = 0,2$ определим относительный геометрический размер исследуемого образца B_x .

Задавая $\omega = 0,01..0,02$, получим минимально допустимый размер исследуемого образца по оси x – $B_x = 5,5$. Для направления y – $B_y = 5,5$ будет удовлетворять заданному диапазону отношения ВИХ температур $\omega = 0,01..0,02$.

Погрешность δ_L , обусловленная размером исследуемого образца, будет минимальной, если B_x и B_y будем выбирать из условия B_x (и B_y) $\geq 5,5$.

В работе представлена оценка геометрических параметров исследуемых образцов при НК ТФС ортотропных материалов, обеспечивающих измерение ТФС с исследуемыми свойствами $\lambda_i = 0,1...3$ Вт/(м·К) и $a_i = (0,6..6) \cdot 10^{-7}$ м²/с (где $i = x, y, z$) с параметром $n_y \in [1,1;1,3]$ с минимальной методической погрешностью:

проведён анализ влияния конечных размеров исследуемого тела по координатам x , y , z .

Список литературы:

1. Конышева Н.А. Разработка метода и устройства для неразрушающего контроля комплекса теплофизических свойств твёрдых анизотропных материалов: дис. к.т.н.: 05.11.13 / Н.А.Конышева. - Тамбов, 2011. - 144 с.

2. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: монография; под ред. С.В. Пономарева / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.

3. Конышева Н.А., Чуриков А.А., Шишкина Г.В. Поиск оптимальных параметров теплового неразрушающего контроля твердых ортотропных материалов // Конышева Н.А., Чуриков А.А., Шишкина Г.В. / Контроль. Диагностика. 2010. № 7 (145). С. 21-29.

УДК 532.133:536.71

**РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР И ВЯЗКОСТЬ СМЕСИ
СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 46 И ХЛАДОНА R410A**

к.т.н., доцент Лапардин Н.И.

Одесская национальная академия пищевых технологий

65082, Украина, г. Одесса, ул. Дворянская д. 1/3

lapardina2004@mail.ru

**EQUILIBRIUM LIQUID-PAIRS AND VISCOSITY MIXTURES
OF LUBRICANT OIL ISO 46 AND HONDON R410A**

ph.d., assoc. prof. Lapardin N.I.

Odessa National Academy of Food Technologies

65082, Ukraine, Odessa, 1/3, Dvoryanskaya str.

Давление кипения и вязкость смеси синтетического полиолэфирного смазочного масла ISO 46 и хладона R410A были измерены в диапазоне температур от 233 до 373 К, при давлениях от 0.06 до 7.2 МПа, и массовой концентрации масла от 30 до 90%. Предложены корреляционные уравнения, которые с достаточной точностью описывают давление кипения и вязкость в указанном диапазоне температур и состава смеси.

Ключевые слова: хладон R410A, температура, вязкость, давление, смесь, измерения.

The boiling point and viscosity of the mixture of synthetic polyol ester lubricating oil ISO 46 and HFC R410A were measured in the temperature range from 233 to 373 K, at pressures from 0.06 to 7.2 MPa, and the mass concentration of the oil was 30 to 90%. Correlation equations are proposed that describe the boiling pressure and viscosity in the specified temperature range and composition of the mixture with sufficient accuracy.

Keywords: HFC R410A, temperature, viscosity, pressure, mixture, measurement.

Введение

Хладагент R410A представляет собой зеотропную смесь R32/R125 с массовыми долями 50/50% и является озонобезопасным, свободным от хлора холодильным агентом, относящимся к группе гидрофторуглеродов. Окончательный выбор альтернативного хладагента должен проверяться на совместимость с оборудованием и конструктивным исполнением всей системы, тем не менее, существуют рекомендации по использованию R410A: в герметичных, полугерметичных и негерметичных поршневых компрессорах

низкотемпературного торгового оборудования; в негерметичных поршневых компрессорах высокой холодопроизводительности в торговом и промышленном холоборудовании; в полугерметичных, негерметичных поршневых, а также винтовых компрессорах воздушных кондиционеров.

Еще один аспект применения новых экологически безопасных хладагентов при проектировании холодильных компрессоров с высокими энергетическими показателями связан с использованием новых смазочных масел. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к холодильным компрессорам и системам, они должны смешиваться и растворяться в альтернативных хладагентах и обладать в смесях с ними достаточной величиной вязкости даже при значительном повышении температуры. Синтетические смазочные масла, в том числе полиолэфирные, отвечают этим требованиям и могут быть использованы в различных типах выпускаемых промышленностью компрессоров, а сведения о свойствах смесей смазка-хладагент становятся весьма важными и крайне необходимыми. Этим определяется актуальность проведения исследований термодинамических и транспортных свойств как отдельно масла и хладагента, так и смеси масло-хладагент. Настоящая работа является продолжением исследований свойств смесей синтетических смазочных масел с хладагентами серии R400 [1, с. 78, 2, с. 470, 3, с. 24, 4, с. 188] и посвящена измерениям парожидкостного равновесия и вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладона R410A. Особое внимание было уделено разработке корреляционных уравнений, основанных на полученных экспериментальных данных, и передающих термическую и концентрационную зависимость давления кипения и вязкости маслохладоновых смесей.

Экспериментальные методы и результаты измерений

Для получения данных о фазовом равновесии жидкость-пар (Р-Т-х) была использована ячейка постоянного объема, размещавшаяся в термостате. Ячейка заправлялась определенным количеством масла и хладагента таким образом, чтобы паровое пространство при этом было минимальным. К ней присоединялся цифровой преобразователь давления, с помощью которого определялось давление кипения. Температура измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления. Валовая концентрация определялась по массе компонентов, а масса находящихся в верхней части ячейки паров хладагента рассчитывалась по уравнению состояния R410A, представленному в базе данных REFPROP [5, с. 11].

Исследование вязкости проводилось капиллярным методом. В соответствии с диапазоном исследуемых параметров выбиралась конструкция стеклянного вискозиметра, заполнявшегося ртутью, и диаметр измерительного капилляра. Погрешность измерений вязкости не превышала $\pm 1.8\%$. Подробное описание экспериментальных установок и методики проведения опытов при

измерениях равновесия жидкость-пар и вязкости приводятся в более ранних работах [6, с. 3296, 7, с. 74, 8, с. 478].

Массовая доля синтетического полиолэфирного смазочного масла ISO 46 в смесях с хладагентом R410A варьировалась от 30% до 90%. Р-Т-х измерения фазового равновесия жидкость-пар исследуемых смесей проведены в области температур от 233 до 373 К при давлениях от 0.06 до 7.2 МПа. Экспериментальное исследование вязкости маслохладоновых смесей охватывает такой же температурный диапазон. Экспериментальные значения давления кипения и вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладона R410A при различных значениях температуры T и массовой доли масла x представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Экспериментальные данные о давления кипения смеси смазочного масла ISO 46 и хладона R410A

T, K	$P, \text{МПа}$				
	$x=0.304$	$x=0.502$	$x=0.703$	$x=0.799$	$x=0.902$
233.15	—	0.166	0.138	0.106	0.06
253.15	0.392	0.373	0.305	0.233	0.133
273.15	0.777	0.735	0.591	0.453	0.257
293.15	1.398	1.313	1.039	0.794	0.449
313.15	2.332	2.175	1.692	1.281	0.725
333.15	3.684	3.411	2.606	1.974	1.108
353.15	5.487	5.052	3.788	2.870	1.601
373.15	—	7.106	5.312	3.985	2.224

На рис. 1 - рис. 3 представлено графическое отображение полученных данных на диаграммах давление кипения—температура, давление кипения—состав, и вязкость—температура. Следует отметить, что отображение изобар на диаграмме вязкость—температура (рис. 3) стало возможным при совместной обработке результатов исследования давления кипения смеси смазочного масла ISO 46 и хладона R410A. Как видно из диаграммы, вязкость маслохладоновых смесей представляет собой сложную функцию трех переменных и зависит от состава смеси, температуры и давления.

Аппроксимационные уравнения

Приведенные ниже корреляционные уравнения, получены аппроксимацией наших экспериментальных данных. В табл. 3 представлены коэффициенты a_{ij} и c_{ij} уравнений (1) и (2). Они позволяют определить давление кипения и вязкость для смеси смазочного масла ISO 46 и хладона R410A во всем диапазоне изменения массовой концентрации масла и указанных выше пределах интервала температур.

$$P = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^2 a_{ij} \cdot (t/100)^i \cdot x^j, \quad (1)$$

$$\log \nu = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^2 c_{ij} \cdot (t/100)^i \cdot x^j, \quad (2)$$

где P - давление кипения в МПа; t – температура в °С; x - массовая доля масла; ν - коэффициент кинематической вязкости, $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таблица 2

Экспериментальные данные о вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладагона R410A

T, К	$\nu, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$				
	$x=0.303$	$x=0.498$	$x=0.705$	$x=0.803$	$x=0.898$
233.15	–	12.7	180	785	4280
253.15	1.03	5.77	49.9	172	656
273.15	0.766	3.41	20.6	54.1	158
293.15	0.570	2.08	9.23	20.6	48.5
313.15	0.448	1.41	5.12	10.0	21.2
333.15	0.343	0.984	3.08	5.73	10.8
353.15	0.262	0.713	2.06	3.64	6.53
373.15	0.229	0.572	1.53	2.55	4.23

Таблица 3

Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси смазочного масла ISO 46 и хладагона R410A

значения коэффициентов a_{ij}					значения коэффициентов c_{ij}				
$j \setminus i$	0	1	2	3	$j \setminus i$	0	1	2	3
0	0.521 3	1.747 8	2.463 0	1.798 4	0	– 0.834 1	– 0.432 7	0.128 4	– 0.067 3
1	1.361 7	4.039 5	3.807 3	– 0.446 8	1	1.887 1	0.018 2	– 0.378 4	0.213 6
2	– 1.825 8	– 5.648 3	– 6.189 4	– 1.316 0	2	1.633 9	– 2.939 5	2.467 7	– 0.831 0

Количественная оценка и качество аппроксимации экспериментальных значений давления кипения и вязкости маслохладоновой смеси иллюстрируется отклонением расчетных величин от экспериментальных данных, соответственно, по уравнению (1) и (2) во всем температурном интервале по изосостомам на рис. 4 и рис. 5.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование равновесия жидкость-пар и вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладагента R410A в диапазоне температур от 233 до 373 К при давлениях до 7.2 МПа и массовой доли масла от 30 до 90%. Уравнением (1) были аппроксимированы экспериментальные данные по давлению кипения смеси со среднеквадратичной погрешностью 1.9%. Максимальное отклонение составило 5.2% для малого значения давления кипения при минимальной температуре опыта.

Температурную и концентрационную зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладагента R410A описывает уравнение (2) со среднеквадратичным отклонением 3.3% при максимальной погрешности 7.8%.

Таким образом, для нахождения давления кипения и вязкости исследуемой смеси могут быть предложены приведенные выше корреляционные уравнения, позволяющие проводить расчеты с погрешностью, удовлетворяющую инженерную практику.

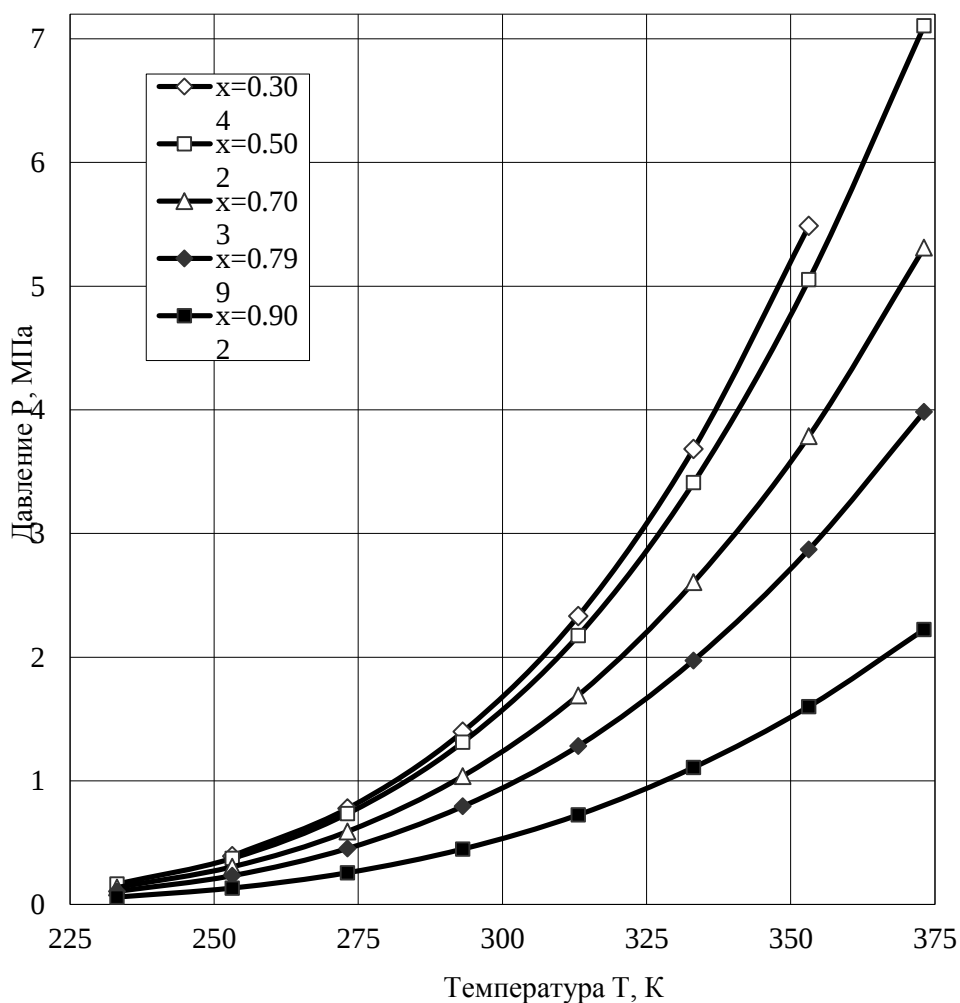


Рис. 1. Давления кипения смеси смазочного масла ISO 46 и хладагента R410A

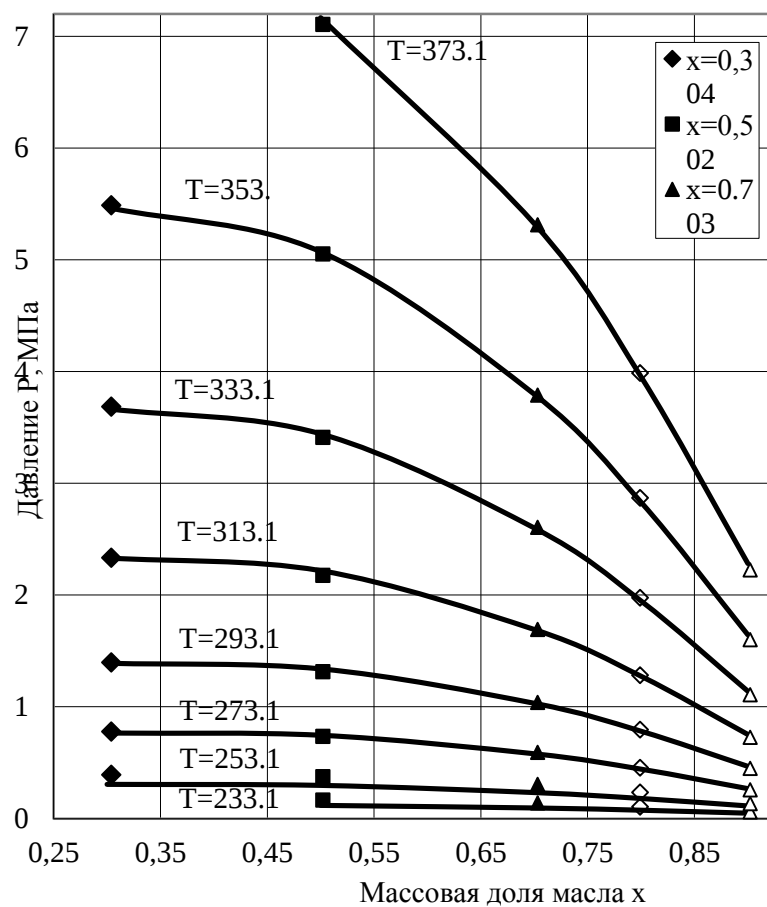


Рис. 2. Диаграмма давление кипения—состав смеси смазочного масла ISO 46 и хладагона R410A

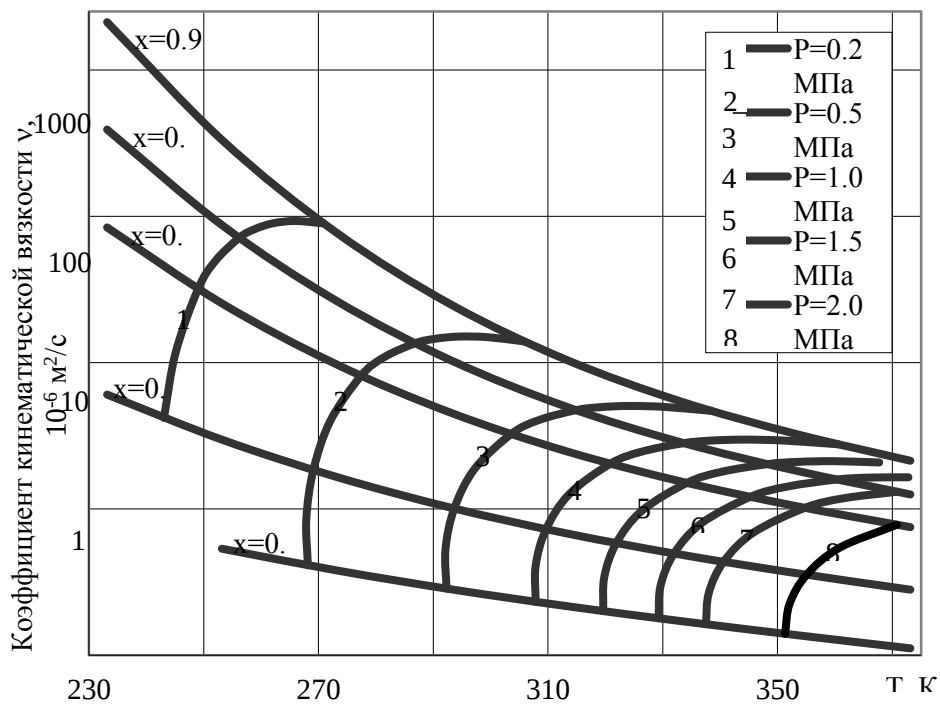


Рис. 3. Вязкость смеси смазочного масла ISO 46 и хладагона R410A

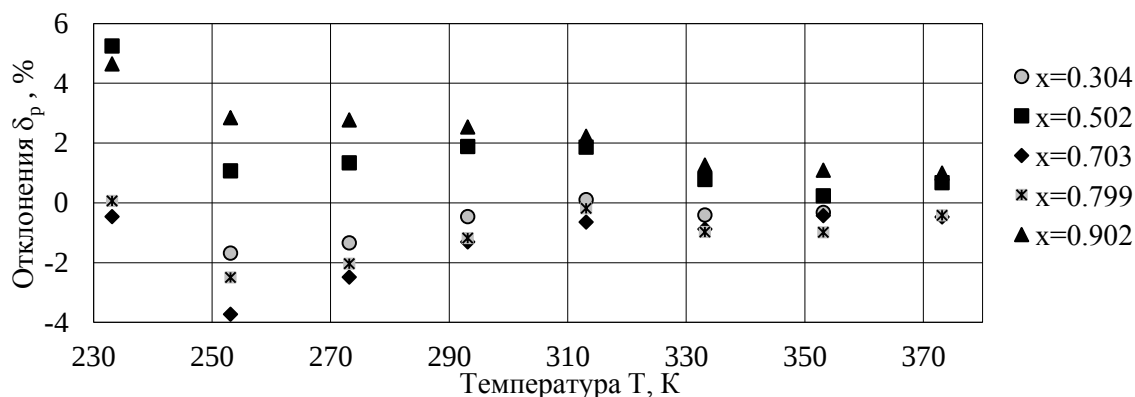


Рис. 4. Отклонения $\delta p = [(P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}})/P_{\text{эксп}}]$ рассчитанных по уравнению (1) значений от экспериментальных данных о давлении кипения смеси смазочного масла ISO 46 и хладагona R410A

Следует отметить, что о существовании и возможных границах области несмешиваемости или ограниченной растворимости для рассматриваемой смеси невозможно сделать определенных заключений по полученным экспериментальным данным. Постановка такой задачи требует проведения дополнительных исследований с изменением метода и конкретизацией диапазона измерений.

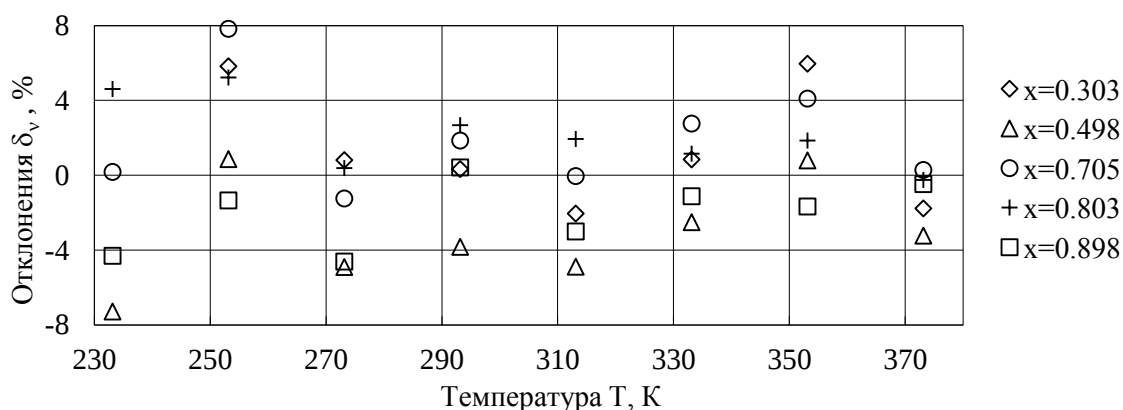


Рис. 5. Отклонения $\delta v = [(v_{\text{расч}} - v_{\text{эксп}})/v_{\text{эксп}}]$ рассчитанных по уравнению (2) значений от экспериментальных данных о вязкости смеси смазочного масла ISO 46 и хладагona R410A

Список литературы:

1. Лапардин, Н.И. Термодинамические и переносные свойства смеси R410B со смазочным маслом [Текст] / Н.И. Лапардин, В.З. Геллер // Пищевая наука и технология. – Одесса: ОНАПТ, 2009. – № 4 (9). – С. 78-81.
2. Лапардин, Н.И. Фазовое равновесие жидкость-пар и вязкость смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A [Текст] / Н.И. Лапардин, В.З. Геллер // Современные методы и средства исследований теплофизических

свойств веществ: сб. докл. II Междунар. научн. конф., СПб. / ИХиБТ НИУ ИТМО. – СПб., 2012. – С. 470-475.

3. Лапардин, Н.И. Равновесие жидкость-пар и вязкость смеси смазочного масла ISO 170 с хладагентом R407C [Электронный ресурс] / Н.И. Лапардин, В.З. Геллер // Вестн. Новгород. гос. ун-та. – Новгород, 2013. – №73, т. 2. – С. 24-27 – Режим доступа: <http://www.novsu.ru/file/1082810>.

4. Геллер, В.З. Вязкость и давление кипения смеси смазочного масла ISO 15 и хладагента R410A [Текст] / В.З. Геллер, Н.И. Лапардин // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: матеріали VII Міжнародної науково-технічної конф., Миколаїв, 12-14 жовтня 2016 р. / Національний ун-т кораблебудування. – Миколаїв, 2016. – С. 188-190.

5. Lemmon, E. W. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP, version 8.0. [Text] / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden // Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. – 2007.

6. Bivens, D. B. Thermodynamic properties of R32/R125 mixture [Text] / D. B. Bivens, A. Yokozeki, V. Z. Geller // In Proceedings of the 4th Asian Thermophysical Conference, Japan, 1993. – P. 3295-3304.

7. Transport properties and heat transfer of alternatives for R502 and R22 [Text] / D. B. Bivens, A. Yokozeki, V. Z. Geller, M. E. Paulaitis // In Proceedings of the ASHRAE/NIST Refrigerants Conference, Gaithersburg, MD, 1994. – P. 73-84.

8. Viscosity of HFC32 and HFC32 /lubricant mixtures [Text] / V. Z. Geller, M. E. Paulaitis, B. Bivens, A. Yokozeki, In Proceedings of the 12th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, June 1994. – P. 477-486.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА УСТАНОВКЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Мирская В. А., Назаревич Д. А.¹, Ибавов Н. В.

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра
Российской академии наук

367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского д. 94

¹naz_77@mail.ru

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института физики при финансовой поддержке РФФИ (гранты №14-08-00230 и №17-08-00800)

EXPERIMENTAL PRESSURE MEASUREMENT AT INSTALLATION TO RESEARCH THE COMPLEX OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS AND GASES

Mirskaya VA, Nazarevich D.A.¹, Ibavov N.V.

Institute of Physics. H.I. Amirkhanov Dagestan Scientific Center of the Russian
Academy of Sciences

367003, Republic of Dagestan, Makhachkala, 94, M. Yaragskogo str.

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Institute of Physics with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Grants No. 14-08-00230 and No. 17-08-00800)

Описан процесс измерения давления на экспериментальной установке по исследованию изохорной теплоемкости и PVT свойств жидкостей и газов при помощи тензометрического датчика давления. Дано сравнение полученных с помощью данного датчика результатов эксперимента с данными, полученными манометром МП-600 и данными Национального института стандартов и технологий (США). Показана эффективность использования тензометрического датчика давления. Приведены некоторые экспериментальные данные.

Ключевые слова: изохорная теплоемкость, тензометрический датчик, термические свойства жидкостей и газов.

Here is described the process of measuring pressure in an experimental facility for studying the isochoric heat capacity and PVT properties of liquids and gases using a strain gauge pressure sensor. Comparison of the experimental results obtained with this sensor with the data obtained by the MP-600 manometer and data from the

National Institute of Standards and Technology (USA) is given. The efficiency of using a strain gauge pressure sensor is shown. Some experimental data are presented.

Keywords: isochoric heat capacity, strain gauge sensor, thermal properties of liquids and gases.

Введение

Одновременное исследование комплекса термических свойств жидкостей и газов в условиях одной экспериментальной ячейки носит очень важный характер. Такие исследования дают информацию о широком спектре теплофизических свойств веществ в процессе одного эксперимента. Однако объединить измерения термических и калорических свойств в условиях одной экспериментальной установки достаточно сложная задача. Существует большое разнообразие приборов для измерения давления: жидкостные манометры, грузопоршневые манометры, манометры на основе упругих свойств материалов, электрические манометры, дифференциальные манометры и т.д. В этой статье нами описан процесс применения одного из разновидностей электрического манометра – тензометрический датчик давления. Принцип действия тензометрического датчика основан на свойстве некоторых материалов изменять свои электрические характеристики при деформации [1].

Измерения теплоемкости с помощью калориметра-пьезометра конструкции Х. И. Амирханова осуществляются при постоянном вращении экспериментальной ячейки (калориметра-пьезометра) (более подробно экспериментальная установка описана в работах [2-9]). Вращение необходимо для поддержания постоянного теплового равновесия. По этой причине измерение давления стационарными приборами такими как, например, грузопоршневые манометры затруднено как конструктивно, так и экспериментально, т.к. необходимого вращения для перемешивания образца в таком случае обеспечить не удастся, поэтому для измерения одной экспериментальной точки необходимо очень длительное время, которое расходуется на установление в объеме экспериментальной ячейки теплового равновесия.

Технические характеристики и монтаж датчика давления

Для выполнения условия одновременного измерения изохорной теплоемкости и давления нами было решено использовать цифровой тензометрический датчик давления «Курант ДИ-В» производства российской фирмы «Метроник». Этот датчик предназначен для работы в системах измерений, контроля, регулирования и управления технологическими процессами и обеспечивает непрерывное преобразование измеряемой величины давления в унифицированный сигнал постоянного тока. Ниже приведены технические характеристики данного датчика.

Диапазон измеряемых давлений

0 – 20 МПа,

Предел основной погрешности от диапазона	0,15 %,
максимально допустимая перегрузка	150 %,
температура измеряемой среды	+5 – +350 °С,
защита от воды и пыли	IP 65,
температура окружающей среды	-20 – +80 °С,
выходной сигнал	4 – 20 мА,
напряжение питания	24 В,
масса	0,5 кг.

Датчик был смонтирован на вентиле, находящемся на оси вращения экспериментальной ячейки. Такое решение позволило использовать его одновременно с измерением изохорной теплоемкости (т.е. при непрерывном перемешивании исследуемого вещества), в результате чего измерение давления происходит в состоянии постоянного теплового равновесия. При отсутствии же перемешивания для наступления теплового равновесия необходимо выдерживать исследуемое вещество при одной температуре длительное время. Это дало возможность значительно сократить время измерения давления и получать в результате гораздо большее число экспериментальных точек.

В качестве измерительного прибора нами использован мультиметр KEITHLEY 2000, который в диапазоне измерений 100 В при непрерывной работе 24 часа имеет следующие характеристики:

- разрешение 100 мкВ,
- входное сопротивление 10 МОм,
- погрешность 0,0015% от диапазона+0,0006% от показаний

Мультиметр передает полученные данные на персональный компьютер, где они обрабатываются и сохраняются вместе с другими данными при помощи разработанных нами программ [10, 11]. Более подробно процесс передачи данных от установки на компьютер, а также программное обеспечение описаны в работах [8, 9]. Экспериментальная изохора давления, полученная для смеси н-гептан – вода при помощи данного датчика показана на рис. 1.

В ходе изохоры явно наблюдаются перегиб и излом, соответствующие фазовым переходам. Данная смесь в нормальных условиях является расслаивающейся системой, состоящей из трех фаз – жидкость-жидкость-газ. В ходе экспериментального нагрева происходит два фазовых перехода: жидкость – жидкость и жидкость – газ. Такая явная наглядность переходов стала возможна именно в результате увеличения числа экспериментально снимаемых точек благодаря использованию датчика «Курант ДИ-В». Приведенная на рис. 1 зависимость построена на базе порядка 1000 точек. Однако точно определить температуру фазового перехода даже при таком большом количестве точек из зависимости $P(T)$ достаточно сложно. В таком случае более наглядной является зависимость производной давления по температуре (dP/dT) от температуры (T), приведенная для той же смеси на рис. 2. На данном графике более четко

определяются точки фазовых переходов и их особенности: в отличие от перехода жидкость-газ переход жидкость-жидкость происходит «скачком», растянутым в некотором интервале температур (в данном случае 8 °С).

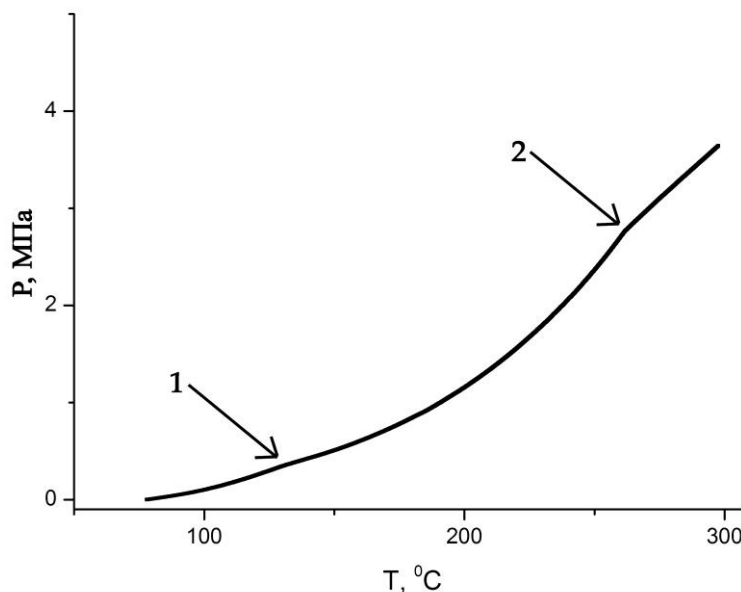


Рис. 1. Экспериментальная изохора давления смеси н-гептан – вода с содержанием воды 1% и плотностью $\rho=150,05 \text{ кг/м}^3$: 1 – перегиб, соответствующий переходу жидкость – жидкость; 2 – излом, соответствующий переходу жидкость – пар

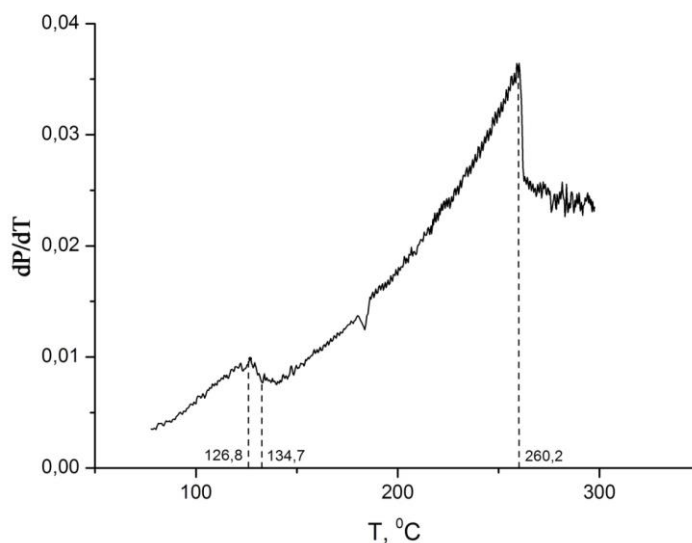


Рис. 2. График зависимости производной давления по температуре dP/dT смеси н-гептан – вода с содержанием воды 1% и плотностью $\rho=150,05 \text{ кг/м}^3$

Точность и воспроизводимость получаемых данных

Мы выяснили, что датчик давления «Курант ДИ-В» позволяет решить ряд проблем, связанных со скоростью проведения эксперимента, необходимостью вращения калориметра-пьезометра. Так же данный датчик позволил увеличить количество получаемых экспериментальных точек и, как следствие, повысить

точность определения параметров фазовых переходов. Однако появились другие вопросы. Насколько точность получаемых данных сравнима с другими стационарными измерителями давления, например с манометром МП-600? Какова устойчивость показаний датчика при изменении внешних параметров (температура воздуха, влажность и т.п.)? Для ответа на эти вопросы был проведен ряд экспериментов. Первый эксперимент показал сравнение данных, полученных при помощи датчика, с данными, полученными манометром МП-600, который имеет класс точности 0,05%. Для этого были проведены измерения давления сначала манометром, а затем с помощью датчика. В табл. 1 показано сравнение данных, полученных в ходе этих экспериментов.

Таблица 1

Сравнение измерений давления манометром МП-600 и датчиком Курант ДИ-В для смеси н-гептан – вода с содержанием воды 60% и $\rho=200 \text{ кг/м}^3$

Т, °С	Р, МПа, манометр МП-600	Р, МПа, датчик Курант ДИ-В	Отклонение, МПа
219,72	3,76	3,81	0,05
225,15	4,18	4,20	0,02
231,80	4,77	4,74	-0,03
232,22	4,80	4,76	-0,04
232,26	4,81	4,76	-0,05
233,32	4,84	4,85	0,01
233,53	4,89	4,87	-0,02
234,02	4,90	4,90	0,00
239,53	5,30	5,31	0,01

Так же был проведен эксперимент для сравнения полученных нами данных с данными американского Национального института стандартов и технологий (NIST). Результаты этого эксперимента для чистого гептана плотностью $\rho=333 \text{ кг/м}^3$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение показаний датчика Курант ДИ-В с данными NIST для чистого гептана $\rho=333 \text{ кг/м}^3$

Т, °С	Показания датчика давления Курант ДИ-В, МПа	Данные NIST, МПа	Отклонение, МПа
125,3	0,23	0,21	0,02
141,6	0,32	0,31	0,01
154,4	0,43	0,41	0,02
173,9	0,63	0,61	0,02
189,1	0,83	0,81	0,02
195,7	0,93	0,91	0,02
207,3	1,14	1,11	0,03

T, °C	Показания датчика давления Курант ДИ-В, МПа	Данные NIST, МПа	Отклонение, МПа
222,1	1,44	1,41	0,03
230,6	1,64	1,61	0,03
241,9	1,94	1,91	0,03
258,0	2,44	2,41	0,03
260,6	2,53	2,51	0,02
272,3	3,28	3,31	-0,03
282,4	3,97	4,01	-0,04
290,9	4,57	4,61	-0,04
300,6	5,27	5,31	-0,04

Из этих двух таблиц видно, что отклонения результатов, полученных с помощью датчика Курант ДИ-В, в большинстве случаев, находятся в пределах абсолютной погрешности датчика $\Delta=\pm 0,03$ МПа. Еще один эксперимент был направлен на проверку устойчивости показаний датчика, т.е. на воспроизводимость результатов в зависимости от времени, а также от условий окружающей среды. Для одной и той же исследуемой смеси были проведены два эксперимента, разнесенные по времени на 1 месяц. Данные этих экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение показаний датчика Курант ДИ-В для одной и той же смеси н-гептан – вода с содержанием воды 80% и $\rho=283,8$ кг/м³ в разное время

12 декабря 2014		15 января 2015		
P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C	Отклонение, МПа
0,48	130,46	0,46	130,38	-0,02
0,83	150,13	0,81	150,14	-0,02
0,84	150,35	0,82	150,34	-0,02
0,85	150,76	0,83	150,76	-0,02
1,71	180,08	1,69	180,09	-0,02
1,72	180,23	1,70	180,26	-0,02
1,73	180,70	1,72	180,76	-0,01
3,17	210,02	3,17	210,03	0,00
3,18	210,12	3,18	210,17	0,00
3,20	210,42	3,20	210,45	0,00
3,22	210,82	3,22	210,82	0,00
3,23	210,93	3,23	210,96	0,00
5,27	240,20	5,25	240,21	-0,02
5,33	240,97	5,30	240,95	-0,03

Из таблицы видно, что воспроизводимость результатов также лежит в пределах абсолютной погрешности датчика.

Зависимость показаний датчика от вращения и скорости нагрева

Датчик давления «Курант ДИ-В» дал возможность проверить, как зависят показания давления от того, происходит ли вращение экспериментальной ячейки во время нагрева или нет. Так же было экспериментально исследовано влияние скорости нагрева на показания датчика давления. На рис. 3 показаны результаты этого эксперимента. Из рисунка следует, что отсутствие вращения существенно занижает показания датчика, причем, чем выше температура исследуемой смеси, тем это более заметно. Это говорит о том, что для правильного измерения давления без вращения необходимо длительное время выдерживать исследуемый образец при неизменной температуре для получения 1 точки. Из этого же рисунка видно, что изменение скорости нагрева в интервале 4 – 30 °С/ч не оказывает существенного влияния на показания датчика, что позволяет проводить эксперимент по измерению давления за довольно короткое время в большом диапазоне температур.

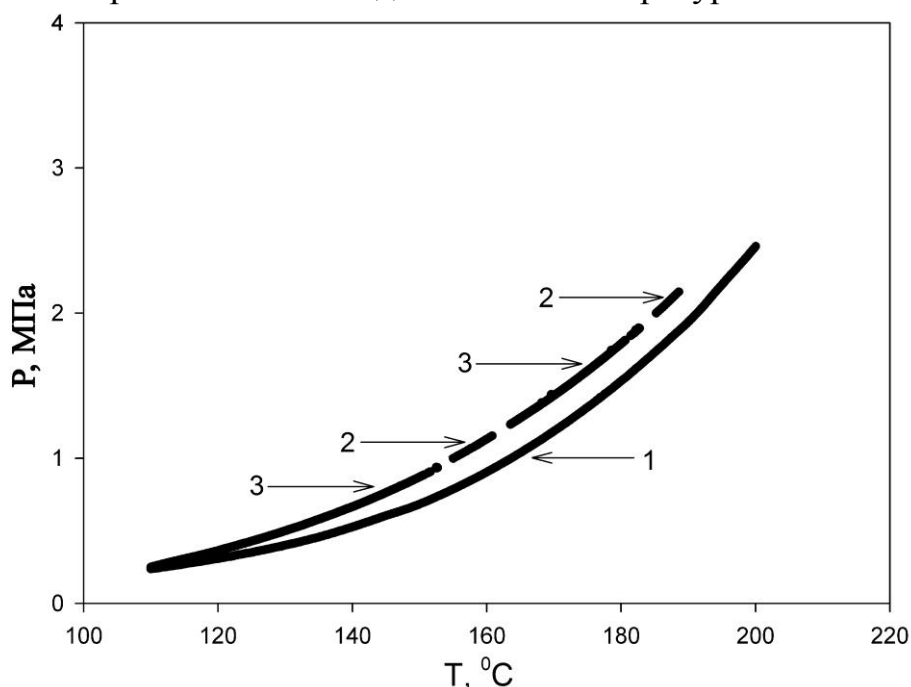


Рис. 3. Изохоры давления для смеси н-гептан – вода с содержанием воды 60% и плотностью $\rho=145 \text{ кг/м}^3$: 1 – без вращения экспериментальной ячейки; 2 – с вращением и скоростью нагрева 30 °С/ч; 3 – с вращением и скоростью нагрева 4 °С/ч

Выводы

Замена стационарного манометра на датчик давления «Курант ДИ-В» и проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- качество получаемых при помощи данного датчика результатов не уступает данным, полученным стационарным прибором;
- применение такого датчика позволяет проводить экспериментальное измерение давления в тех же условиях, что и измерение теплоемкости, т.е. при постоянном перемешивании исследуемого вещества;

- использование данного прибора позволило существенно сократить время, необходимое для проведения эксперимента;

- многократное увеличение количества экспериментально получаемых точек позволило увеличить точность определения параметров фазовых переходов.

Таким образом, применение данного прибора не только не ухудшает, но во многом существенно улучшает проведение теплофизического эксперимента на нашей установке.

Список литературы:

1. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Москва: Издательство «Химия», 1965.

2. Амирханов Х. И., Алибеков Б. А., Вихров Д. И., Мирская В. А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981.

3. Степанов Г. В., Полихрониди Н. Г., Мирская В. А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 2003.

4. Мирская В. А., Назаревич Д. А., Ибавов Н. В. Экспериментальное исследование комплекса C_v , ρ , P , T свойств системы н-гептан – вода //Теплофизика и аэромеханика, 2009, том 16, спецвыпуск, с. 759-763

5. Вихров Д. И., Мирская В. А., Левина А. Н., Антонов В. А. Метод определения фазовых переходов компонентов природных газов //Газовое дело, 1969, №3, с. 12-15

6. Вихров Д. И., Мирская В. А. Давление насыщенных паров н-нонана. В сб. «Теплофизические свойства индивидуальных веществ и смесей». Махачкала: Дагестанский филиал АН СССР, 1989, с. 45-50.

7. Мирская В. А., Ибавов Н. В., Назаревич Д. А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости бинарной системы н-гептан – вода //Теплофизика высоких температур. 2015, том 53, №5, с. 692-702.

8. Мирская В. А., Ибавов Н. В., Назаревич Д. А. Автоматизированная экспериментальная установка для исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов //Теплофизика высоких температур, 2016, том 54, №2, с.237-242

9. Мирская В. А., Назаревич Д. А., Ибавов Н. В. Установка по измерению изохорной теплоемкости жидкостей, автоматизированная на базе

персонального компьютера //Журнал кратких сообщений по физике. 2009. т.36. №11. стр. 25-28.

10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2010617623, выданное Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам 17 ноября 2010 г.

11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014660114, выданное Федеральной службой по интеллектуальной собственности (Роспатент) 9 июня 2014 г.

ПРОЦЕССЫ УЛАВЛИВАНИЯ ВЛАГИ ИЗ ВОЗДУХА ПОСРЕДСТВОМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО ВЕЩЕСТВА

**д.т.н. профессор Магомадов А.С.,
старший преподаватель Королева Ю.В. ¹,
бакалавр Манрикян А. И.**

Кубанский государственный технологический университет

350000, г. Краснодар, Московская ул. д. 2

¹koroleva2306@gmail.ru

PROCESSES OF CALCULATION OF MOISTURE FROM AIR BY USING THE POROUS SUBSTANCE

**grand ph.d., professor Magomadov A.S.,
senior teacher Koroleva Yu.V.¹, bachelor Manrikyan A.I.**

Kuban State University of Technological

350000, Krasnodar, 2, Moscovskaya str.

¹koroleva2306@gmail.com

В работе рассмотрены физико-математические модели процессов конденсации капиллярнопористой средой и сольватационной конденсации. Представлены возможности их применения к процессам тепло-массопереноса при получении воды из атмосферного воздуха с помощью пористого материала пропитанного солевым раствором.

Ключевые слова: Получение воды, сольватация, адсорбент, тепло-массоперенос, капилляр.

The paper considers the physico-mathematical models of condensation processes by a capillary-porous medium and solvation condensation. The possibilities of their application to the processes of heat and mass transfer during the production of water from atmospheric air with the help of a porous material impregnated with a saline solution are presented.

Keywords: Water production, solvation, adsorbent, heat and mass transfer, capillary.

Выберем на поверхности жидкости, соприкасающейся с влажным воздухом, элементарный участок площадью dS , как было показано в работах [1,2]. Среднее количество молекул пара, пересекающих единицу площади поверхности в единицу времени со всех направлений полупространства, внешнего по отношению к поверхности раздела фаз:

$$j = \left\langle \frac{dN}{ds dt} \right\rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \quad (1)$$

где: n – объемная концентрация молекул пара,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} - \text{средняя тепловая скорость молекул воды.}$$

Умножая формулу обе части формулы (1) на массу одной молекулы воды m_0 и, учитывая, что $m_0 n = \rho$ (плотность пара), получим выражение для соответствующей массы молекул воды при тепловом движении:

$$j_m = \frac{dm}{dS dt} = \frac{1}{4} \rho \langle v \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \rho. \quad (2)$$

Рассмотрим процесс поглощения влаги с момента, когда поверхность сорбента покрыта жидкостью. На поверхности жидкости поток молекул, движущихся со стороны газовой фазы j_{m2} , складывается со встречным потоком молекул, покидающих жидкую фазу j_{m1} . Пусть T_1 – температура жидкости, T_2 – температура газовой среды (в общем случае отлична от T_1). Тогда, интенсивность конденсации пара равна:

$$j_k = \frac{dm_k}{dS dt} = j_{m2} - j_{m1} = \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} (\sqrt{T_2} \rho_2 - \sqrt{T_1} \rho_1),$$

здесь: ρ_2 – парциальная плотность молекул пара, движущихся по направлению к поверхности раздела фаз, ρ_1 – парциальная плотность молекул пара, покидающих жидкую среду [2].

В состоянии динамического равновесия, когда пар является насыщенным, количество молекул, испаряющихся с поверхности, уравнивается количеством молекул, конденсирующихся на ней. В этом случае, плотность пара ρ_1 равна плотности насыщенного пара при температуре T_1 – ρ_{s1} . Тогда, в соответствии с предыдущей формулой,

$$j_k = \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} (\sqrt{T_2} \rho_2 - \sqrt{T_1} \rho_{s1}) \quad (3)$$

Рассмотрим жидкость, находящуюся в равновесии со своим паром. Молекула пара, находящаяся в непосредственной близости к поверхности жидкости с внешней стороны имеет избыточную потенциальную энергию A_0 , по отношению к молекуле, находящейся внутри жидкости. Тогда, согласно распределению Больцмана, плотность жидкости $\rho_{ж}$ и плотность насыщенного пара ρ_s связаны формулой Больцмана:

$$\rho_s = \rho_{ж} \exp\left(-\frac{A_0}{kT}\right) = \rho_{ж} \exp\left(-\frac{A_0 N_A}{RT}\right) \quad (4)$$

Преобразуем данное выражение, используя табличные величины. Для образования одного моля насыщенного пара при температуре T следует затратить количество тепла $Q = q\mu$, где q – удельная теплота парообразования.

Согласно первому закону термодинамики $Q = A + \Delta U$, где A – работа по расширению одного моля насыщенного пара $A = RT$, ΔU – изменение внутренней энергии одного моля вещества при переходе через поверхностный слой $\Delta U = A_0 N_A$. В результате, получаем: $q\mu = RT + A_0 N_A$. Тогда, выражение (4) принимает следующий вид:

$$\rho_s = \rho_{ж} \exp\left(1 - \frac{q\mu}{RT}\right) \quad (5)$$

Изменим вид выражения (3). Для этого опустим в нем индекс «2», означающий газовую фазу (пар), а индекс «1» заменим на «с» (конденсат). Затем, вынесем за скобки ρ_s, T :

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s \left(\varphi - \sqrt{\frac{T_c}{T} \frac{\rho_{sc}}{\rho_s}} \right) \quad (6)$$

здесь: $\varphi = \frac{\rho}{\rho_s} = P/P_s$ – относительная влажность воздуха вдали от конденсата ρ_{sc} – плотность насыщенного пара в непосредственной близости к конденсату при температуре конденсата T_c .

Выражая упругость насыщенного пара через его плотность с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона

$$P_s = \frac{\rho_s}{\mu} RT \quad (7)$$

Формула (6) описывают влагообмен между газовой и жидкой фазами, которые могут иметь различные температуры. Проанализируем формулу (6) в отношении возможности конденсации. Из формулы следует, что для того, чтобы имела место конденсация влаги ($j_k > 0$) необходимо, чтобы

$$\frac{\rho_{sc}}{\rho_s} < \varphi \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (8)$$

т.е. плотность насыщенного пара над сорбентом должна быть существенно ниже, чем вдали от него. Следует отметить, что при конденсации пара выделяется тепло испарения, поэтому $T_c \geq T$, что усиливает отмеченное обстоятельство.

Указанное требование лежит в основе двух способов конденсации влаги: 1) капиллярная конденсация поверхностью вещества с развитой капиллярно-пористой структурой, 2) конденсация на поверхности раствора соли. Последний способ назовем сольватационным. Возможна также и комбинация этих способов. Оба этих способа приводят к уменьшению ρ_{sc} по отношению к обычному, «невозмущенному» значению этого параметра ρ_{sc0} . Это уменьшение будем характеризовать посредством коэффициента изменения плотности насыщенного пара

$$d = \frac{\rho_{sc}}{\rho_{sco}} \quad (9)$$

С помощью этого параметра перепишем равенство (6) в следующем виде:

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s \left(\varphi - d \sqrt{\frac{T_c}{T} \frac{\rho_{sco}}{\rho_s}} \right) \quad (10)$$

Рассмотрим вначале первый способ. Необходимым условием капиллярной конденсации является смачиваемость стенок капилляров, пор или микротрещин сорбента жидкостью. В результате адсорбции стенки покрываются молекулами пара с образованием тонкой пленки, которая на границе с паром образует вогнутые мениски поверхностного слоя. На каждую молекулу пара, находящуюся в непосредственной близости к вогнутой к поверхности действует большее количество молекул, чем со стороны плоской поверхности, поскольку в сферу действия молекулярных сил попадает большее количество молекул жидкости. В результате чего, возникает дополнительная сила притяжения молекул пара к жидкости, что приводит к уменьшению плотности насыщенного пара. Это явление описывается законом Томсона (Кельвина)

$$\ln \frac{P_{s0}}{P_s} = \frac{\mu}{\rho_{ж}RT} (P_{s0} - P_s - \sigma K) \quad (11)$$

где: P_{s0} – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, P_s – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью, σ – коэффициент поверхностного натяжения, K – кривизна поверхности.

Для вогнутой поверхности эта величина считается отрицательной. В общем случае, $K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$, где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны. Для цилиндрического капилляра радиуса r в случае полного смачивания (несмачивания) $|K| = \frac{2}{r}$. Для неполного смачивания с краевым углом θ , $|K| = \frac{2 \cos \theta}{r}$. Отношение $\frac{\rho_{s0}}{\rho_s} = \frac{P_{s0}}{P_s}$ удовлетворяет уравнению (11).

Рассмотрим типичный случай, относительно небольшой кривизны, когда $\sigma|K| \ll P_{s0}$. В этом случае, P_s мало отличается от P_{s0} : $\left(\frac{P_s}{P_{s0}} \ll 1\right)$ и можно применить приближенную формулу: $\ln 1 + x \approx x$, ($|x| \ll 1$). Тогда, $\ln \frac{P_s}{P_{s0}} = \ln\left(1 + \frac{P_s - P_{s0}}{P_{s0}}\right) \approx \frac{P_s - P_{s0}}{P_{s0}}$, откуда после преобразования уравнения (11) находим:

$$P_s - P_{s0} = \frac{\mu P_{s0}}{\rho_{ж}RT} (P_s - P_{s0} + \sigma K) = \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}} (P_s - P_{s0} + \sigma K);$$

$$(P_s - P_{s0}) \left(1 - \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}}\right) = -\frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}} \sigma;$$

$$P_s = P_{s0} + \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж} - \rho_{s0}} \sigma K \quad (12)$$

Пренебрегая ρ_{s0} по сравнению с $\rho_{ж}$ в знаменателе и, переходя к насыщенному пару при температуре конденсата (T_c), преобразуем последнее выражение к следующему виду:

$$\frac{P_{sc}}{P_{sc0}} = 1 + \frac{\rho_{sc}}{\rho_{ж}} \frac{\mu\sigma|K|}{P_{sc0}} \quad (13)$$

Выражая давление насыщенного пара через его плотность, согласно уравнению Менделеева–Клапейрона, получаем, учитывая, что в случае смачивания ($K < 0$):

$$\frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}} = 1 - \frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}} \frac{\mu\sigma|K|}{\rho_{ж}RT_c}$$

откуда находим выражение для коэффициента d капиллярной конденсации [3]:

$$d_{\text{кап}} = \frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}} = \frac{1}{1 + \frac{\mu\sigma|K|}{\rho_{ж}RT}} \quad (14)$$

Рассмотрим упрощающее предположение об изотермичности конденсации, что справедливо при достаточно медленном процессе. В этом случае, $T = T_c$, $\rho_{sc} = \rho_{sc0}$ и формула (10) принимает следующий вид:

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s (\varphi - d_{\text{кап}})$$

Придадим формуле (14) несколько иной вид:

$$d_{\text{кап}} = \frac{1}{1 + \frac{a}{r}} \quad (16)$$

где

$$a = \frac{2\mu\sigma}{\rho_{ж}RT} \quad (17)$$

– характерный радиус капилляра, при котором действует эффект капиллярной конденсации, назовем его *радиусом действия капиллярных сил*. Для воды, при $T = 283 \text{ K}$ (10°C), $a = 1,14 \text{ нм}$.

С помощью данной величины, оценим возможность конденсации капиллярно-пористой средой за счет капиллярного эффекта. Из выражения (15) следует, что для конденсации влаги ($j_k > 0$), необходимо, чтобы $d_{\text{кап}} < \varphi$, откуда следует неравенство:

$$r < \frac{a}{\frac{1}{\varphi} - 1} \quad (18)$$

Изобразим на графике зависимость предельного радиуса капиллярной конденсации r_{max} от относительной влажности φ :

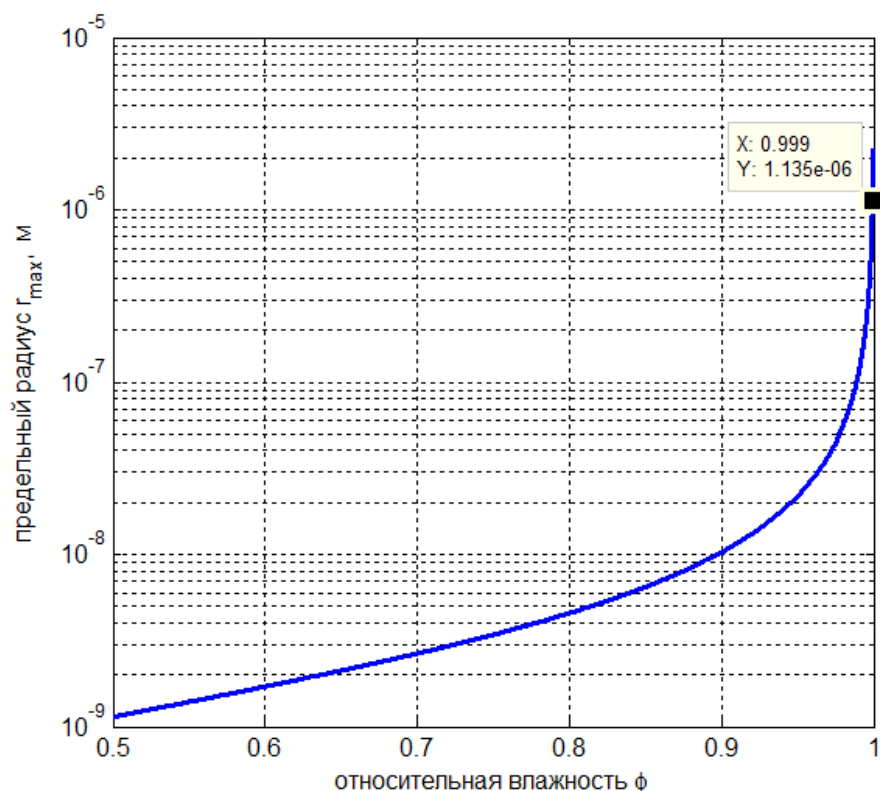


Рис. 1. График зависимости предельного радиуса капиллярной конденсации r_{max} от относительной влажности ϕ

Из данного графика видно, что для того, чтобы сказывался эффект конденсации на капиллярах микронных размеров, необходима достаточно высокая влажность ($\phi \geq 99,9\%$). При заполнении капилляров водой вогнутые мениски становятся плоскими и капиллярный эффект прекращается.

При больших, чем r_{max} радиусах, капиллярный эффект становится несущественным, поскольку капиллярные силы не могут обеспечить конденсацию влаги. Однако и в этом случае, пористая среда с развитой поверхностью может быть использована для улавливания влаги. Для этого, ее температура должна быть понижена до точки росы. Это явление издавна используется при получении воды из воздуха в засушливых или маловодных областях. Для этой цели применяли кучи щебня, расположенные на твердом водоупорном основании. Влага в ночные или утренние часы оседала на щебне, стекала вниз и отводилась по гончарным трубам в специальную емкость. Такие устройства существовали еще в начале прошлого века вблизи Феодосии в Крыму. Остатки подобных устройств обнаружены в Сахаре, восточном побережье Каспия, Каракумах, горных районах Италии и др. Этот же, по сути, эффект, основанный на сочетании осаждения влаги ночью и испарении в дневные часы, лежит в основе следующего способа. Пористый или песчаный грунт в ночные часы пропитывается росой естественным образом, благодаря чему в глубине имеется достаточное количество влаги. Для ее извлечения в

дневное время роется ямка, на ее дно ставится котелок, сверху ямка покрывается прозрачной пленкой, которой придается вид конусообразной воронки. Солнечные лучи, падая на дно и стенки ямки, испаряют влагу, которая превращается в насыщенный пар. Пленка, благодаря своей прозрачности, нагревается в значительно меньшей степени, чем находящийся под ней пар, благодаря чему пар конденсируется на пленке и стекает по каплям в котелок.

Из сказанного следует, что в отсутствии насыщенного состояния пара метод капиллярной конденсации является неэффективным, в отличие от второго из упомянутых выше методов. [3].

Второй предлагаемый вариант конденсации – сольватационный. Данный метод заключается в том, что влага из воздуха оседает на пропитанную солью пористую основу. Вначале, в результате адсорбции или иного процесса, на поверхности основы образуется первичная пленка насыщенного раствора соли. Этот раствор обладает повышенной гигроскопичностью и способен интенсивно поглощать влагу из воздуха даже в случае неполного насыщения ($\varphi < 1$).

Как известно, растворы нелетучих веществ обладают следующими коллигативными (т.е. зависящими только от числа молей, но не от природы растворенных веществ) свойствами:

- понижение давления насыщенного пара над поверхностью раствора

$$\frac{P_{s0}-P_s}{P_{s0}} = \frac{\nu'}{\nu} \quad (19)$$

где P_{s0} – давление насыщенного пара над чистым растворителем,

P_s – давление насыщенного пара над раствором,

ν – количество молей растворителя в объеме раствора,

ν' – количество молей растворенного вещества

- повышение температуры кипения раствора

$$\frac{T'_{\text{кип}}-T_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = \frac{\nu'}{\nu} \frac{R}{\mu q_{\text{пар}}} \quad (20)$$

- понижение температуры замерзания раствора

$$\frac{T'_{\text{кр}}-T_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} = - \frac{\nu'}{\nu} \frac{R}{\mu q_{\text{кр}}} \quad (21)$$

где T – температура (кипения/кристаллизации) чистого растворителя (воды), T' – температура (кипения/кристаллизации) раствора, $q_{\text{пар}}$ – удельная теплота парообразования, $q_{\text{кр}}$ – удельная теплота кристаллизации.

Законы (19), (20), (21) носят название законов Рауля. Эти законы являются следствием закона Фант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = \frac{\nu'}{\mu'V} RT \quad (22)$$

который описывает осмотическое давление, действующее, на полупроницаемую мембрану, свободно пропускающую растворитель и задерживающую растворенное вещество. Это давление приводит к стремлению растворителя, проникать через мембрану, разбавляя раствор до тех пор, пока давление внутри сосуда с растворителем не уравнивается осмотическое. Осмотическое давление численно равно давлению идеального газа, с такой же концентрацией молекул, что и раствор вещества, задерживаемого мембраной.

Указанное следствие объясняется тем, что свободная поверхность раствора, подобно мембране задерживает нелетучее растворенное вещество, которое участвуя в тепловом движении, воздействует на поверхность и, как бы «растягивая» объем жидкости, уменьшает количество испаряющихся молекул, сдвигая равновесие в сторону уменьшения давления насыщенного пара.

Уравнения (19–22), строго говоря, выполняются для растворов неэлектролитов, в которых одна молекула вещества до растворения соответствует одной молекуле растворенного вещества. В растворах электролитов в результате процессов диссоциации и гидратации имеет место набор ионов, недиссоциированных молекул и ассоциированных агрегатов, ведущих себя как отдельные молекулы. В результате, эффект, описываемый законами Рауля и Вант-Гоффа становится более сильным. Чтобы учесть это обстоятельство, вводят поправку – изотонический коэффициент Вант-Гоффа – i , показывающий, во сколько раз изменяется количество нелетучих частиц в растворе по сравнению с количеством молекул растворяемого вещества. С помощью этого коэффициента, в уравнениях (19–22), описывающих коллигативные свойства растворов, следует произвести подстановку[4].

$$v' = i v_0 \quad (23)$$

где v_0 – количество молей растворяемого вещества.

Значение i обычно достаточно трудно определить априори, к тому же он может зависеть от концентрации и температуры раствора. Поэтому, для определения i (или истинного v') следует воспользоваться экспериментальным методом с помощью закона (20) (эбуллиоскопия) или (21) (криоскопия).

Получим с помощью (19) выражение для коэффициента изменения плотности насыщенного пара (9) за счет сольватации:

$$\frac{\rho_s}{\rho_{so}} = \frac{P_s}{P_{so}} = 1 - \frac{v'}{v} = 1 - \frac{i v_0}{v}$$

$$d_{\text{сол}} = 1 - \frac{i v_0}{v} \quad (24)$$

Данное выражение следует подставить в формулу (10) в качестве d , для получения интенсивности конденсации j_K . Аналогично (15), получим выражение для интенсивности конденсации в изотермическом режиме

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s (\varphi - d_{\text{сол}}) \quad (25)$$

откуда легко получить условие сольватационной конденсации:

$$\varphi > 1 - \frac{iv'_0}{v} \quad (26)$$

Как видим, метод сольватационной конденсации, в отличие от капиллярной, может успешно применяться при влажности существенно меньшей, чем 100%.

Список литературы:

1. В.Г. Чередниченко, А.С. Магомадов. Физико-математическая постановка нестационарной задачи формирования концентрационно-поляризационного слоя в баромембранных процессах. М.: Обозрение прикл. и промышл. матем., 2009, Т.16, Вып. 5, с. 946-947.

2. В.Г. Чередниченко, А.С. Магомадов, Ю.В. Королева Движение молекул в двухфазной системе жидкость–пар на поверхности насыщенной жидкостью адсорбента [Электронный ресурс] Обозрение прикладной и промышленной математики: сб. материалов XIV Всероссийский симпозиум по прикладной и промышленной математике (весенняя сессия), Йошкар-Ола, 12-18 мая 2013г. Т20. №3. Режим доступа: <http://www.tvp.ru/conferen/vsppm14/novio017.pdf>.

3. А.С. Магомадов, Ю.В. Королева Изучение процессов тепло-массопереноса при получении воды из воздуха с использованием солнечной энергии. Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ: сб. материалов III Международ. научно-техническая конференции, Санкт-Петербург, 20-22 мая 2015г. - С. 92.

4. А.С. Магомадов, Ю.В. Королева. Альтернативный метод получения пресной воды на основе возобновляемых источников энергии. Технические и технологические системы (ТТС-14): сб. материалов 6-й Международной. науч.-техн. конф., Краснодар, 8-10 октября 2014г. Краснодар. С.463-470.

SATURATED LIQUID DENSITIES AND VAPOR-PRESSURE MEASUREMENTS OF MRTHYL PALMITATE AT HIGH TEMPERATURES

Rasulov S.M.^a, Abdulagatov I.M.^{a,b}, Isaev I.A.^a

^aInstitute of Physics of the Dagestan Scientific
Center of the Russian Academy of Sciences
367005, Dagestan, Makhachkala, 94, M. Yaragского str.

^bDagestan State University
367000, Dagestan, Makhachkala, 43a, Gadzhieva str.

Saturated liquid densities and two-phase (vapor-pressure) properties of one of the main component of the biofuel (methyl palmitate) have been measured. Measurements were made for ten liquid and four vapor isochors between (85.2 and 817.6) kg·m⁻³ over the temperatures range from (300.43 to 436.52) K using a constant-volume piezometer technique. The combined expanded uncertainty of the density, pressure, and temperature, measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 0.13 %, 0.2 kPa, and 15 mK, respectively. The measurements were concentrated in the two-phase range to accurately measure vapor-pressures and in the immediate vicinity of the phase-transition temperatures to precisely determine the phase boundary properties (P_s, T_s, ρ_s) on the liquid + gas equilibrium curve. The derived values of the vapor-pressures were fitted to Wagner-type vapor-pressure equation.

Keywords: biofuel; coexistence curve; constant-volume piezometer; density; methyl palmitate; vapor-pressure.

1. Introduction

The pollution of the atmosphere by numerous trace gases is great important due to its serious consequences to the human health and to the environment such as acid rain, photochemical smog and global climatic changes produced by the “greenhouse effect” [1]. The combustion of fossil fuels is the main source of many pollution gases (NO_x, SO₂, CO and CO₂) [2]. With the coming exhaustion of fossil fuels increases the need for alternative fuel sources, particularly vegetable oils with their renewable organic availability and minimal pollutants. All carbon dioxide released during consumption is sequestered from the atmosphere for growth of vegetables oil crops. Other environmental advantages of the biodiesel use are: it is simple to use; biodegradable; non-toxic, its emissions causes 50 % less ozone to form than conventional diesel fuel; and it is essentially free of sulfur and aromatics [3]. In addition, since biodiesel has an ignition temperature (flash point) around 150 °C, it is safer than petroleum diesel fuel for transportation since the latter has a flash point around 50 °C. A promising area of studies to characterize biomaterial is the measurements of the thermo physical properties. The thermophysical properties of

reveal important information on the physicochemical processes in the material and certainly may be an additional route to characterize biodiesel oils. Biodiesel is a renewable alternative with the potential to replace some of the petrodiesel market. According to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) particulate matter, carbon monoxide (CO) and total hydrocarbon emissions for B20 blend decreased by 10 %, 11 %, and 21 %, respectively. Biodiesel fuel is a renewable fuel comprised of monoalkyl esters of long chain fatty acids. It can be produced from a variety of feedstocks including common vegetable oils (soybean, cottonseed, palm, peanut, canola, sunflower, safflower, coconut, algae, *etc.*), animal fats (tallow), and even waste cooking oil [4]. In the most countries, for example in USA, the predominant feedstock is soybeans [5]. The most common compounds present in soy-based biodiesel are the fatty acid methyl esters (FAMES): methyl palmitate; methyl stearate, methyl oleate, and methyl linoleate, and methyl linolenate [6]. For the characterizing of the fuel and optimizing engine efficiency the accurate thermo physical properties data are needed [7,8]. The final biodiesel composition depends on the initial feedstock, as well as on the reaction conversions and process separation efficiencies. Thus, biodiesel fuels derived from different sources can have significantly varying fatty acid profiles and properties. The biodiesel production will increase in the coming years although the demand for biodiesel is sensitive to diesel price. In 2012 the use of the renewable biodiesel doubled.

Biodiesel is a binary hybrid fuel (diesel+methyl ester, ethyl ester, *etc.*). In the diesel engine with operational cycle of four strokes, temperatures of 813 K and pressures of up to 20 MPa [9] are common. These conditions interfere with the properties of the fuel affecting the injection, atomization, and combustion. The internal combustion implies, simultaneously, inertial, viscous and surface effects. As was indicated by Goodrum and Eiteman [10] the density, dynamic viscosity, surface tension, specific heat and vapor pressure as being the most relevant properties.

A literature survey revealed that only limited vapor-pressure data are currently available in the literature for methyl palmitate at high temperatures. Existing data cover only limiting range of temperature (from 295 to 595 K) and contain large uncertainties and inconsistencies. The literature search was based on the TRC/NIST archive [11] (TDE and DIPPR search). Over 30 data sets for the vapor- pressure, representing about 127 vapor-pressures measurements for methyl palmitate were found in the literature.

Also, a literature survey revealed that there are no reported experimental saturated liquid and vapor density data for methyl palmitate on the liquid-gas coexistence curve. Thus, the main goal of the present work was comprehensive analyze all of the previously reported experimental vapor-pressure data for methyl palmitate for their thermodynamically consistence, accuracy, and considerably expand the temperature range in which vapor-pressure data for this basic biodiesel fuel compound (methyl palmitate) are available. In addition, the Wagner-type vapor-

pressure correlation equation for methyl palmitate was developed based on the present and critically assisted primary data from the literature. The measured vapor-pressure and density data can be used to develop mixture model to represent the thermodynamic properties of biodiesel fuel [12]. Therefore, the accurate experimental study of the thermophysical property data of methyl palmitate are needed for scientific applications (research interest). Unfortunately the critical property data of methyl palmitate are missing in the literature. A literature survey revealed that there are no reported experimental critical parameters for methyl palmitate. Only one source [12] was found where the authors reported theoretically estimated critical parameters for the methyl palmitate ($T_c = 755 \pm 5$ K; $P_c = 1350 \pm 50$ kPa; $\rho_c = 897 \pm 7.8$ kg·m⁻³).

Vapor-pressure ($P_s - T_s$) and liquid-gas (L-G) coexistence curve ($T_s - \rho_s$) data of liquids have great scientific and technological interest. The accurate experimental vapor-pressure data, $P_s - T_s$, can be used to calculate the enthalpy of transition (vaporization) and other thermodynamic properties along the L-G phase transition curve using the well-known Clapeyron-Clausius equation and saturating volume changes data

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_{LG}},$$

where ΔH_v is the enthalpy vaporization changes, P_s and ΔV_{LG} are the vapor-pressure and the molar volume changes on vaporization, due to phase changes, respectively. This relation Eq. (1) was used to calculate saturated vapor density using the present vapor-pressure equation and reported enthalpy of vaporization changes, ΔH_v . In the present work we reported accurate vapor-pressure, $P_s - T_s$, and L-G coexistence curve, $T_s - \rho_s$, data for the methyl palmitate.

2. Experimental section

The high-temperature and high-pressure *PVT* apparatus have been used for the present study of the methyl palmitate. Previously [13-18] the apparatus was used to measure *PVTx* properties of pure 1-butanol, and binary aqueous H₂O+*n*-C₅H₁₂, and H₂O+*n*-C₆H₁₄ solution over the wide temperature and pressure ranges including critical and supercritical regions. For each filling density, the measurements were concentrated in the two-phase region and immediate vicinity of the phase-transition temperature to precisely determine the phase boundary properties (P_s, T_s, ρ_s) on the liquid + gas equilibrium curve. Detailed descriptions of the apparatus and the experimental procedure, and uncertainty assessment have been described in our previous publications [13-18]. Since, the method (experimental details, the physical basis and theory of the method, procedures, and uncertainty assessment) have been described in our earlier publications [14,18,19-26], only essential information will be briefly given here. The measurements were made using the constant-volume piezometer method. The main part of the apparatus consisted of a piezometer, the

system for the temperature control, the system for the filling piezometer with the sample; and the system for the pressure measurements. The most essential part of the apparatus is piezometrical tube (IDs of 8.721 ± 0.003 mm and ODs of 14.121 ± 0.003 mm). A diaphragm-type null indicator was mounted on one of the ends of the piezometer. On the other end of the piezometer the stop valve was mounted. The thermostat was a massive, solid copper block which was mounted on the piezometric tube to maintain the homogeneity of the temperature distribution along the length of piezometric tube. The temperature difference between various sections of the copper block was within 0.01 K. Pressure was measured with a diaphragm-type null indicator (40 mm in diameter and 0.05 mm thick).

The main heater created desired temperature using the high-precision temperature regulator (HPTR-3, Moscow, Russia). The temperature homogeneity along the piezometer was controlled with two HPTR-3, differential thermocouples, and heaters. Temperature of the piezometer was measured with platinum resistance thermometer (PRT-10). The expanded uncertainty in temperature control and temperature measurements with 95 % level of confidence is within 10 mK and 15 mK, respectively. The expanded uncertainty with 95 % level of confidence in pressure measurements are within 0.25 %. The inner volume of the piezometer was calculated by taking into consideration corrections of the elastic pressure deformation and thermal expansion. The internal volume of the piezometer was previously calibrated by filling it with pure water. The volume of the piezometer $V_{T_0P_0} = m(\text{H}_2\text{O})/\rho(\text{H}_2\text{O})$ at room temperature $T_0 = 293.15$ K and at atmospheric pressure $P_0 = 0.101$ MPa was calculated from the well-established (IAPWS formulation, Wagner and Pruß [19]) density $\rho(\text{H}_2\text{O})$ and mass of the water $m(\text{H}_2\text{O})$. The derived value of volume at these conditions was $V_{T_0P_0} = (22.035 \pm 0.025) \text{ cm}^3$. It is necessary to know the volume of the piezometer, V_{PT} at a given temperature T and pressure P , for the purpose of calculating densities $\rho(T,P) = m/V_{PT}$. Variations of the piezometer volume V_{PT} with temperature T and pressure P were calculated using the thermal expansion coefficient of the piezometer material. In order to avoid the additional uncertainty in the density measurements which were introduced by the noxious volume, a diaphragm-type null indicator was mounted on one of the ends of the piezometer. Taking into account the uncertainties of measurements of temperature and pressure, the combined expanded ($k = 2$) uncertainty of measuring the density with 95 % level of confidence was estimated to be 0.13 %. The sample for the present study (methyl palmitate CASRN # 112390 Chemical Formula $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$) was supplied by Sigma-Aldrich with purity of 99.0 mole % (GC). The samples were used without further purifications.

3. Results and discussion

Measurements of the two-phase *PVT*(vapor-pressure) properties of methyl palmitate were made along 10 liquid and 4 vapor isochores between (85.2 and 817.6)

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ over the temperatures range from (300.43 to 436.52). The measurements were made at constant densities by gradually increasing the temperature. Most measurements were concentrated in the immediate vicinity of the liquid-gas phase transition points for each measured isochore in order to closely observe the phase transition changes and precisely determine of the liquid-gas phase boundary parameters (P_s, T_s, ρ_s). Detailed measurements of the phase L-G transition boundary properties allowed precisely determine the shape of the vapor-pressure and L-G coexistence curves, therefore, construction of the complete *PVT* phase diagram of the methyl palmitate. The vapor-pressure ($P_s - T_s$) and liquid-gas coexistence ($T_s - \rho_s$) curve data are the key parameter for the construction of the phase diagrams. The measured temperatures, densities, and pressures for methyl palmitate are presented in Table 1.

Table 1.

Measured two-phase *PVT* properties of methyl palmitate^a

$\rho = 85.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 170.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 255.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 304.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	
$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$
301.46	$1.227 \cdot 10^{-5}$	302.56	$1.37 \cdot 10^{-5}$	301.99	$1.29 \cdot 10^{-5}$	301.20	$1.20 \cdot 10^{-5}$
307.86	$2.45 \cdot 10^{-5}$	304.21	$1.62 \cdot 10^{-5}$	307.58	$2.38 \cdot 10^{-5}$	308.86	$2.75 \cdot 10^{-5}$
317.36	$7.58 \cdot 10^{-5}$	309.08	$2.85 \cdot 10^{-5}$	311.86	$3.85 \cdot 10^{-5}$	317.86	$8.25 \cdot 10^{-5}$
328.62	$2.69 \cdot 10^{-4}$	311.89	$3.90 \cdot 10^{-5}$	315.58	$6.15 \cdot 10^{-5}$	327.91	$2.54 \cdot 10^{-4}$
336.19	$5.92 \cdot 10^{-4}$	316.88	$7.17 \cdot 10^{-5}$	322.48	$1.42 \cdot 10^{-4}$	332.29	$3.98 \cdot 10^{-4}$
350.36	$2.14 \cdot 10^{-3}$	320.19	$1.06 \cdot 10^{-4}$	332.43	$4.08 \cdot 10^{-4}$	340.09	$8.80 \cdot 10^{-4}$
364.09	$6.47 \cdot 10^{-3}$	325.45	$1.93 \cdot 10^{-4}$	342.72	$1.11 \cdot 10^{-3}$	354.04	$2.97 \cdot 10^{-3}$
377.11	$1.69 \cdot 10^{-2}$	337.29	$6.64 \cdot 10^{-4}$	350.80	$2.27 \cdot 10^{-3}$	367.29	$8.36 \cdot 10^{-3}$
391.25	$4.49 \cdot 10^{-2}$	357.16	$3.78 \cdot 10^{-3}$	364.66	$6.67 \cdot 10^{-3}$	381.25	$2.27 \cdot 10^{-2}$
404.74	$1.02 \cdot 10^{-1}$	377.88	$1.80 \cdot 10^{-2}$	376.27	$1.59 \cdot 10^{-2}$	394.60	$5.55 \cdot 10^{-2}$
419.11	$2.27 \cdot 10^{-1}$	395.72	$5.99 \cdot 10^{-2}$	391.00	$4.41 \cdot 10^{-2}$	407.15	$1.20 \cdot 10^{-1}$
-	-	406.19	$1.11 \cdot 10^{-1}$	405.15	$1.05 \cdot 10^{-1}$	-	-
-	-	419.90	$2.32 \cdot 10^{-1}$	418.58	$2.21 \cdot 10^{-1}$	-	-
-	-	436.52	$5.55 \cdot 10^{-1}$	423.15	$2.82 \cdot 10^{-1}$	-	-
$\rho = 456.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 541.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 622.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 711.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	
$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$
300.43	$1.12 \cdot 10^{-5}$	301.15	$1.20 \cdot 10^{-5}$	300.61	$1.14 \cdot 10^{-5}$	309.75	$3.08 \cdot 10^{-5}$
308.15	$2.54 \cdot 10^{-5}$	313.78	$4.95 \cdot 10^{-5}$	313.79	$5.01 \cdot 10^{-5}$	319.95	$8.15 \cdot 10^{-5}$
318.43	$8.69 \cdot 10^{-5}$	322.35	$1.39 \cdot 10^{-4}$	325.41	$1.94 \cdot 10^{-4}$	332.36	$3.98 \cdot 10^{-4}$
327.86	$2.54 \cdot 10^{-4}$	331.15	$3.59 \cdot 10^{-4}$	339.62	$8.57 \cdot 10^{-4}$	339.53	$8.36 \cdot 10^{-4}$
337.65	$7.00 \cdot 10^{-4}$	338.02	$7.17 \cdot 10^{-4}$	347.49	$1.69 \cdot 10^{-3}$	351.12	$2.33 \cdot 10^{-3}$
348.00	$1.77 \cdot 10^{-3}$	347.15	$1.67 \cdot 10^{-3}$	357.63	$3.78 \cdot 10^{-3}$	357.02	$3.73 \cdot 10^{-3}$
354.02	$3.00 \cdot 10^{-3}$	356.43	$3.55 \cdot 10^{-3}$	366.72	$7.94 \cdot 10^{-3}$	367.09	$8.21 \cdot 10^{-3}$
370.88	$1.08 \cdot 10^{-2}$	365.73	$7.36 \cdot 10^{-3}$	376.71	$1.62 \cdot 10^{-2}$	377.35	$1.71 \cdot 10^{-2}$
379.88	$2.05 \cdot 10^{-2}$	377.39	$1.71 \cdot 10^{-2}$	385.26	$3.00 \cdot 10^{-2}$	387.99	$3.59 \cdot 10^{-2}$

$\rho = 456.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 541.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 622.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 711.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	
$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$
387.86	$3.59 \cdot 10^{-2}$	385.40	$3.08 \cdot 10^{-2}$	397.31	$6.56 \cdot 10^{-2}$	397.50	$6.64 \cdot 10^{-2}$
397.86	$6.64 \cdot 10^{-2}$	396.00	$6.09 \cdot 10^{-2}$	405.93	$1.09 \cdot 10^{-1}$	407.50	$1.23 \cdot 10^{-1}$
413.43	$1.71 \cdot 10^{-1}$	403.82	$9.50 \cdot 10^{-2}$	419.82	$2.33 \cdot 10^{-1}$	422.86	$2.71 \cdot 10^{-1}$
424.77	$3.08 \cdot 10^{-1}$	416.39	$1.99 \cdot 10^{-1}$	423.55	$2.85 \cdot 10^{-1}$	-	-
-	-	424.18	$2.97 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-
300.43	$1.12 \cdot 10^{-5}$	301.15	$1.20 \cdot 10^{-5}$	300.61	$1.14 \cdot 10^{-5}$	309.75	$3.08 \cdot 10^{-5}$
$\rho = 780.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 788.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 800.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\rho = 809.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	
$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	$P(\text{kPa})$
314.91	$5.77 \cdot 10^{-5}$	315.19	$5.80 \cdot 10^{-5}$	314.16	$5.14 \cdot 10^{-5}$	315.29	$5.84 \cdot 10^{-5}$
327.52	$2.45 \cdot 10^{-4}$	328.28	$2.64 \cdot 10^{-4}$	327.96	$2.54 \cdot 10^{-4}$	328.35	$2.66 \cdot 10^{-4}$
340.29	$8.91 \cdot 10^{-4}$	341.56	$9.87 \cdot 10^{-4}$	341.28	$9.80 \cdot 10^{-4}$	340.41	$8.80 \cdot 10^{-4}$
353.97	$2.87 \cdot 10^{-3}$	354.38	$3.00 \cdot 10^{-3}$	353.90	$2.88 \cdot 10^{-3}$	354.26	$2.93 \cdot 10^{-3}$
366.94	$8.00 \cdot 10^{-3}$	367.99	$8.58 \cdot 10^{-3}$	367.56	$8.36 \cdot 10^{-3}$	367.85	$8.60 \cdot 10^{-3}$
379.81	$2.05 \cdot 10^{-2}$	379.02	$1.94 \cdot 10^{-2}$	372.39	$1.19 \cdot 10^{-2}$	368.15	$8.79 \cdot 10^{-3}$
392.04	$4.76 \cdot 10^{-2}$	391.79	$4.68 \cdot 10^{-2}$	378.99	$1.91 \cdot 10^{-2}$	370.40	$1.02 \cdot 10^{-2}$
404.59	$1.03 \cdot 10^{-1}$	393.95	$5.31 \cdot 10^{-2}$	384.09	$2.78 \cdot 10^{-2}$	371.59	$1.14 \cdot 10^{-2}$
406.76	$1.15 \cdot 10^{-1}$	394.86	$5.55 \cdot 10^{-2}$	385.97	$3.16 \cdot 10^{-2}$	372.66	$1.227 \cdot 10^{-2}$
408.17	$1.24 \cdot 10^{-1}$	395.35	$5.76 \cdot 10^{-2}$	386.45	$4.00 \cdot 10^{-2}$	373.36	$1.29 \cdot 10^{-2}$
408.86	$1.29 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	374.64	$1.45 \cdot 10^{-2}$
409.37	$1.33 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	376.55	$1.62 \cdot 10^{-2}$
410.55	1.4310^{-1}	-	-	-	-	376.95	$2.78 \cdot 10^{-2}$
410.95	$2.39 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	-	-

^aStandard uncertainties u are: $u(T) = 7.5 \text{ mK}$; $u(\rho) = 0.065 \%$; $u(P) = 0.25 \%$; (level of confidence = 68 %). The bolded data are the values of temperature and pressure at the liquid-gas saturation curve.

Some selected experimental results are shown in Figs. 1 and 2 in the $P - T$ projection.

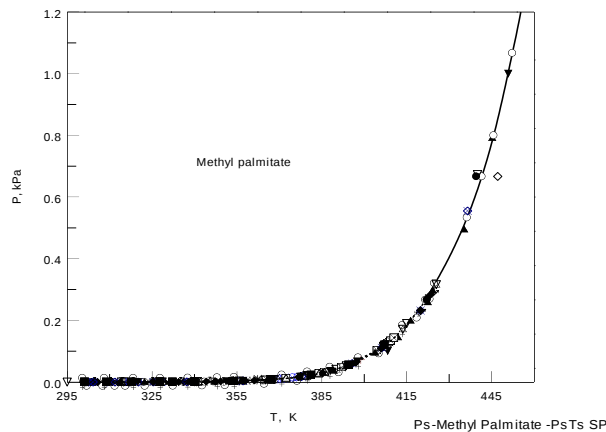


Fig. 1. Measured two-phase PVT, phase-boundary data (vapor – pressures, $P_s - T_s$) of methyl palmitate. The symbols are corresponding to different densities (liquid and vapor) isochores. Solid curve is calculated from Wagner's-type correlation Eq. (1)

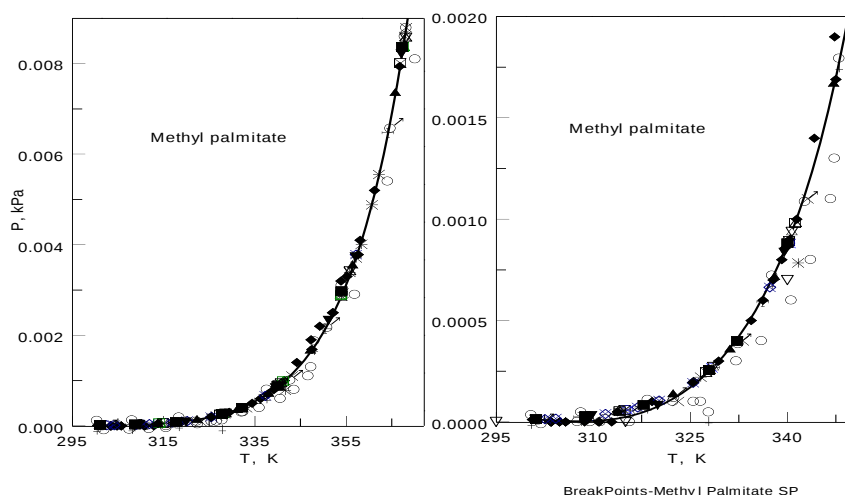


Fig. 2. Detailed view of the low-temperature range behavior of the measured vapor-pressures, $P_s - T_s$, of methyl palmitate together with reported data. The symbols are corresponding to different densities (liquid and vapor isochores). $\blacktriangle$ -541.6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\blacktriangleleft$ -788.0 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\ast$ -817.6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\boxtimes$ -780.2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\otimes$ -809.3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\boxtimes$ -85.2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\circ$ -456.4 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\circ$ -255.6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\blacklozenge$ -711.9 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\boxtimes$ -800.8 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\oplus$ -170.4 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\star$ -766.8 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\blacktriangledown$ -711.9 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\blacksquare$ -749.2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Solid curves are calculated from Wagner's-type correlation Eq. (1)

In these figures the measured two-phase $P - T$ data along the various liquid and vapor isochors are depicted. The measurements were made at constant volume (continuously heating along the fixed isochore). The measurements were normally started in the L-G two-phase region and completed in the one-phase (liquid or vapor depending on filling factor) region. As one can note from Fig. 3, each measured liquid and vapor $P - T$ isochore noticeably exhibits the break point which is related with the phase-transition from two-phase to one-phase ($\text{L-G} \Rightarrow \text{L}$ or G) occurring in the system heated in a closed volume.

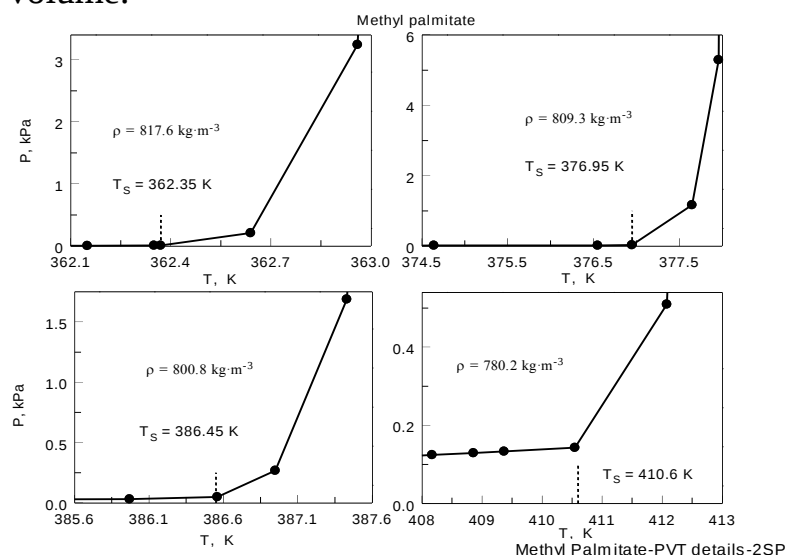


Fig. 3. Intercept (isochoric break -points) of the two-phase and one-phase $P - T$ curves for selected liquid isochores of methyl palmitate (detailed view of the liquid-gas pre-transition zone in the $P - T$ projection)

The measured two-phase *PVT* data were used to accurately determine the location of the phase boundary (liquid-gas) curves using “break points” technique. The breaks of $P - T$ curves are often found in the liquids and liquid mixtures (for example in water + *n*-alkanes mixtures [16-18,27-33,34]). Detailed view of the $P - T$ curves behavior near the phase-transition temperatures for selected isochors are shown in Fig. 3. This figure shows a detailed (expanded) view of the $P - T$ curves behavior in the immediate vicinity of the phase-transition temperature for selected isochors.

(P_s, T_s, ρ_s) Liquid-gas phase boundary parameters determination

We studied the phenomena of phase changes (from the L-G two-phase to the one liquid phase) under constant density. The goal of the study was to accurately determine the shape of the L-G phase boundary, $P_s - T_s$ and $\rho_s - T_s$ curves for methyl palmitate. We determined the break point temperatures between two (L-G) and one (L) liquid phases at the transition point for various constant densities (isochors). The phase-transition temperature T_s was measured as a break point of $P - T$ isochors at the L-G coexistence curve. After that, the density was changed and the next L-G phase transition point was found in a similar way. The phase transition temperatures for each studied isochor were determined from the monitoring of the pressure-temperature dependence behavior changes when the temperature of the system was increased gradually at a constant density. For liquid isochors (at highest average densities), the liquid phase expands on heating at constant volume and fills the entire piezometric vessel, while the vapor phase disappears. A transition from two-phase (L-G) to one liquid phase (L) ($L-G \leftrightarrow L$) occurs, with a break of $P - T$ curve. The liquid-gas phase boundary data extracted from the isochoric $P - T$ break points are presented in Table 2.

Table 2.

Liquid–gas coexistence curve data ($T_s - \rho_s$) for methyl palmitate derived from the break- points technique^a

ρ_s (kg/m ³)	780.2	788.0	800.8	809.3	817.6
T_s (K)	410.95	399.35	386.45	376.95	362.35
P_s (kPa)	$2.3889 \cdot 10^{-1}$	$5.76 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$	$9.87 \cdot 10^{-3}$

^aStandard uncertainties u are: $u(T_s) = 7.5$ mK; $u(\rho) = 0.065$ %; $u(P_s) = 0.25$ % (level of confidence = 68 %).

As one can see from Figs. 1 and 2, all measured values of pressure in the two-phase region along the various liquid and vapor isochors lie on the same $P_s - T_s$ vapor-pressure curve, i.e., two-phase pressures are a function of temperature only (independent on density). This is confirming the repeatability and thermodynamic consistency of the two-phase *PVT* measurements and independent experimental runs along the various isochors (piezometer fillings). This is also additional confirmation

of the repeatability of the present experiments. Figures 1 and 2 are also include the values of phase transition parameters (P_s, T_s, ρ_s) reported by other authors. As one can see, the agreement is good which confirms the reliability and thermodynamic consistence of the present and reported vapor-pressure data.

Vapor pressure equation

The measured values of the vapor-pressure for methyl palmitate are presented in Table 2. The present experimental vapor-pressures were fitted to the Wagner equation

$$\ln \frac{P_s}{P_c} = \frac{T_c}{T} (a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^{2.5} + a_4 \tau^{6.5} + a_5 \tau^{7.5}) \quad (1)$$

where $\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$; T_c and P_c is the critical temperature and pressure, respectively;

a_i ($i=1,5$) are the fitting constants, $a_1 = -11.30710$; $a_2 = 15.53218$; $a_3 = -40.94279$; $a_4 = 956.22093$; $a_5 = -1556.25722$; $T_c = 776$ K; and $P_c = 1210$ kPa. The critical temperature and pressure were considered as an adjustable parameters. The calculated values of the vapor-pressures for methyl palmitate together with the present and reported data are depicted in Figs. 1 and 2.

Density of the at atmospheric pressure

To test the apparatus and procedures of the measurements, and confirm the accuracy of the measurements, the density of methyl palmitate was measured at atmospheric pressure and compared with the values reported by other author (see Fig. 4). As one can note from Fig. 4, the agreement between the test measurements for methyl palmitate and reported data is good, the absolute average deviation is AAD= (0.12 to 0.20) %. This acceptable agreement between the present and reported data confirms the reliability and high accuracy of the present measurements for the methyl palmitate and gives us an assurance that our instrument is functioning correctly. The measured values of the density of methyl palmitate at atmospheric pressure were fitted to quadratic function of temperature

$$\rho = 1044.016987 - 0.5067140T - 0.000356T^2 \quad (2)$$

ρ is the density in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and T is the temperature in K. Calculated values of density from Eq. (2) are presented in Fig. 4 together with reported data.

6. Conclusion

New measurements of the two-phase PVT (vapor-pressures) and saturated densities of methyl palmitate were reported along 10 liquid and 4 vapor isochors between (85.2 and 817.6) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ over the temperatures range from (300.43 to 436.52) K using a constant-volume piezometer technique. The measured data were used to accurate determine the values of the two-phase (L-G) boundary properties (T_s, P_s, ρ_s) using the isochoric (P - T) break-point technique. The present results for phase-

transition data (T_s, P_s) are in good agreement with reported data obtained by other methods. The measured vapor-pressure data were used to develop Wagner-type vapor-pressure correlation equation for methyl palmitate.

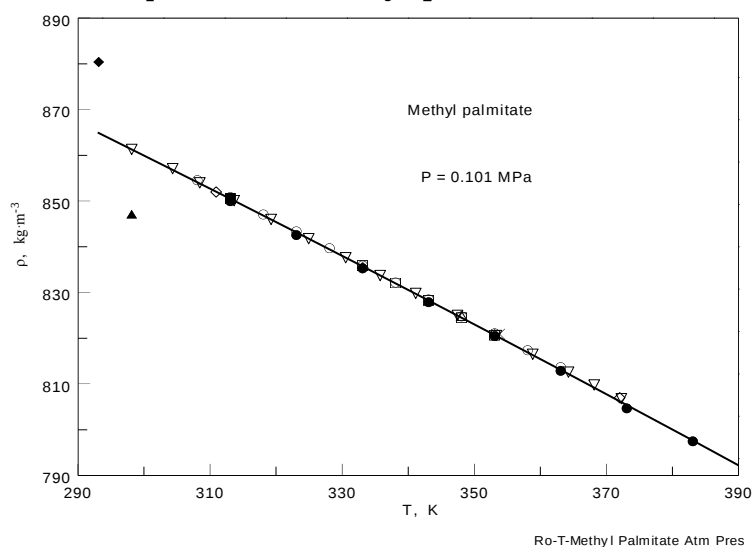


Fig. 4. Measured densities of methyl palmitate as a function of temperature at atmospheric pressure. The symbols are reported data. Solid line is calculated from Eq. (2)

Acknowledgment

The authors thank Russian Scientific Fund (№15-08-01030) for the financial support.

References:

1. Sigrist M., Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. New York, 1994.
2. Schramm D.U., Sthel M.S., da Silva M.G., Carneiro L.O., A.J.S. Junior, Souza A.P., Vargas H., Infrared Phys. Techn., 44 (2003) 263.
3. Demirbas A. Energ. Convers. Manage. 44 (2003) 2093.
4. Knothe G., Van Gerpen J., Krah J., The Biodiesel handbook; AOCS Press: Champaign, IL, 2005.
5. Saraf S., Thomas B. Proc. Saf. Envir. Prot. 85 (2007) 360-364.
6. Knothe G., Energy Fuels, 22 (2008) 1358-1364.
7. Castro M.P.P., Andrade A.A., Franco R.W.A., Miranda P.C.M.L., Sthel M.H.V., Constantino R., Baesso M.L., Chem. Phys. Liquid, 411 (2005) 18-22.
8. Moron-Villarreyes J.A., Soldi C., Amorim A.M., Pizolatti M.G., Mendonca A.P., D'Oca M.G.M., Fuel 86 (2007) 1977-1982.
9. Bacha J., Blondis L., Freel J., Hemighaus G., Hoekman K., Hogue N., Diesel Fuels Technical review (FTR-2), Chevron Products Company, a division of Chevron USA, Inc., 1998.
10. Goodrum J.W., Eiteman M.A. BioresourTechnol 56 (1996) 55-60.

11. Frenkel, M.; Chirico, R.; Diky, V.; Muzny, C.D.; Kazakov, A.; Magee, J.W.; Abdulagatov, I.M.; Jeong Won Kang, *NIST ThermoDataEngine, NIST Standard Reference Database 103b- Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions*, Version 5.0, National Institute Standards and Technology, Boulder, Colorado-Gaithersburg, MD, 2010.
12. Huber M.L., Lemmon E.W., Kazakov A., Ott L.S., Bruno Th.J., *Eenergy& Fuels* 23 (2009) 3790-3797.
13. S.M. Rasulov, A.P Rasulov, *PVT- dependence of the water+n-octane-sodiumdodecylsulfatemicroemulsion +n-propanol for two compositions*, *Russ. High Temperatures* 46 (2008) 953.
14. S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov, *PVTx measurements of water-n-pentane mixtures in the critical and supercritical regions*, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3247-3261.
15. S.M. Rasulov, L.M. Radzhabova, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov, *Experimental study of the PVT and CvVT properties of n-butanol in the critical region*, *Fluid Phase Equilib.* 337 (2013) 323-353.
16. S.I. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov, *Experimental study of the PVTx relationship, L-L-V and L-V phase boundary of n-hexane + water mixtures near the upper and lower critical lines*, *Phys. Chem. Liquids* 52 (2014) 130-198.
17. S.I. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov, *Experimental study of the isomorphism behavior of weakly (C_{vx}) and strongly (C_{px} , K_{tx}) singular properties of 0.082n-Hexane+0.918water mixtures near the upper critical point*, *J. Mol. Liquids* 187 (2013) 7-19.
18. I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov, A.R. Rasulov, E.M. Milikhina, *Liquid-liquid-vapor and liquid-vapor phase transitions in aqueous n-hexane mixtures from isochoric heat capacity measurements*, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1556-1567.
19. W. Wagner, A. Pruß, *The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 387-535.
20. Haller, A.; Youssofian, *Alcoolysé du Beurre de Coco*, *C. R. Acad. Sci.*, 1906, 143, 803-806.
21. Verkade, P. E.; Coops Jr., J. *Das Vorkommen von unpaaren Fettsäuren in natürlichen Fetten. Olen und Wachsen*, *Biochem. Z.*, 1929, 206, 468-481.

22. Sauer, J. C.; Hain, B. E.; Boutwell, P. W., Methyl Myristate and Methyl Palmitate and the Corresponding Acids, *Org. Synth.*, 1940, 20, 67-70.
23. Niemann, C.; Wagner, C. D., *J. Org. Chem.*, 1942, 7, 227
24. Whitmore, F. C.; Sutherland, L. H.; Cosby, J. N., Higher Hydrocarbons. I. Seven Alkyl Substituted Docosanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 1360-1364.
25. Norris, F. A.; Terry, D. E., Precise laboratory fractional distillation of fatty acid esters *Oil and Soap (Chicago)*, 1945, 22, 41-46.
26. Monick, J. A.; Allen, H. D.; Marlies, C. J., *Oil and Soap (Chicago)*, 1946, 23, 177
27. Althouse, P. M.; Hunter, G. W.; Triebold, H. O., Refractive Indexes of the Methyl, Propyl and Isopropyl Esters of the C₆-C₁₈ Saturated Fatty Acids for Various Temperatures Between 20 and 45 C, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1947, 24, 257.
28. Whitmore, F. C.; Schiessler, R. W.; Rowland, C. S.; Cosby, J. N. Higher hydrocarbons. IV. Six Phenyleicosanes and Six Cyclohexyleicosanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 235-237.
29. Knothe G., *Energy Fuels*, 22 (2008) 1358-1364.
30. Dauben, W. G., The Synthesis of Palmitic Acid and TRipalmitinLbeled with Carbon Fourteen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1376
31. Cason, J.; Wolfhagen, H. J.; Targey, W.; Adams, R. E., Branched-chain fatty acids: x synthesis of acids with branching methyl groups near the carboxyl, *J. Org. Chem.*, 1949, 14, 147-154.
32. Cason, J.; Allinger, N. L.; Summrell, G.; Williams, D. E., Branched-chain Fatty Acids XVII. Synthesis of Two Trimethylalkanoic Acids Certain Relationships of Boiling POint and Index of Refraction to Structure, *J. Org. Chem.*, 1951, 16, 1170-1176.
33. Nevin, C. S.; Althouse, P. M.; Triebold, H. O., Surface Tension Determinations of Some Saturated Fat Acid Methyl Ester, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1951, 28, 325-327.
34. Scott, T. A.; Macmillan, D.; Melvin, E. H., Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 172-5.

МЕТОД И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОВОГО НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

к.т.н. Егоров А.С.¹, к.т.н., доцент Сенкевич А.Ю.²

Тамбовский государственный технический университет

392000, г. Тамбов, ул. Советская д. 106

¹egorov.andrey@list.ru, ²alex_senk@mail.ru

METHOD AND INFORMATION-MEASURING SYSTEM THERMAL NON-DESTRUCTIVE CONTROL THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID MATERIALS

ph.d. Egorov A.S.¹, ph.d., assoc. prof. Senkevich A.YU.²

Tambov State Technical University

392000, Tambov, 106, Sovietskaya str.

Рассмотрен метод неразрушающего теплового контроля теплофизических свойств твердых материалов, учитывающий начальное температурное поле в исследуемом образце. Описывается информационно-измерительная система, реализующая указанный метод.

Ключевые слова: температурное поле, теплофизические свойства, тепловой контроль.

The method of nondestructive thermal monitoring of thermophysical properties of solid materials is considered, taking into account the initial temperature field in the sample under study. An information-measuring system that implements this method is described.

Keywords: temperature field, thermophysical properties, thermal control.

Тепловой контроль теплофизических свойств (ТФС) твердых материалов предполагает создание в исследуемом образце сферического или полусферического температурного поля с центром на поверхности в месте пятна нагрева. Сохранение целостности изучаемого объекта при этом обеспечивается дистанционным измерением параметров температурного поля на его поверхности в плоскости нагрева.

Как показывают наши исследования и [1], реализовать такое распределение на практике при определенных условиях возможно с использованием лазера, формирующего на поверхности исследуемого тела пятно нагрева, имеющего форму круга небольшого диаметра.

Показано, что при больших временах ($\tau \gg 0$) процесс распространения

тепла в массивном теле, нагреваемом круглым плоским нагревателем постоянной мощности и радиусом R (рис. 1, *а*), будет мало разниться с тепловым процессом, протекающим в этом же теле, нагреваемом тем же тепловым потоком, но полусферической полостью радиусом R_c , расположенной в той же, что и круглый нагреватель, центральной части поверхности тела (рис. 1, *б*).

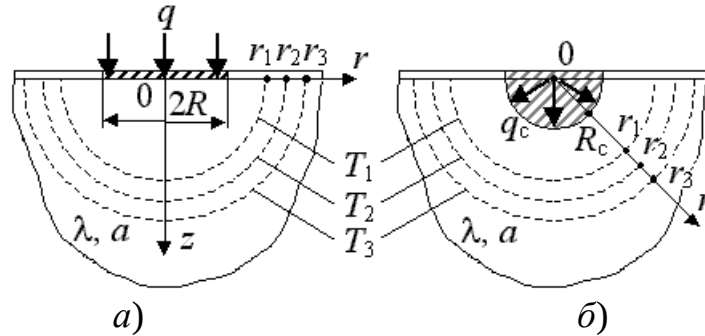


Рис. 1. Схема теплового воздействия поверхностными нагревателями:
а - круглым и *б* - полусферическим

В этом случае в исследуемом образце формируется сферическое одномерное температурное поле, а задача определения вида и параметров начального распределения температуры решается посредством измерения в плоскости $z=0$ температуры и обработки результатов при проведении эксперимента.

Заменой реального плоского круглого нагревателя радиусом R , воздействующего на исследуемый образец тепловым потоком постоянной плотности q , на эквивалентный полусферический нагреватель с соответствующими ему параметрами R_c и q_c (рис. 2, *б*) приходим к следующей одномерной краевой задаче теплопроводности, адекватно описывающей процесс распространения тепла в рассматриваемом полуограниченном твердом теле:

$$\frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad (R_c \leq r < \infty, \quad \tau \geq 0), \quad (1)$$

начальное условие:

$$T(r, 0) = f(r) \quad (2)$$

граничные условия:

$$T(\infty, \tau) = 0, \quad -\lambda \frac{\partial T(R_c, \tau)}{\partial r} = q_c - c_H \frac{\partial T(R_c, \tau)}{\partial \tau}, \quad (3)$$

где $T(r, \tau)$ - избыточная температура, a - температуропроводность, $f(r)$ - функция начального распределения температуры в образце, λ - теплопроводность, c_H - удельная теплоемкость.

Методом интегрального преобразования Лапласа получено решение задачи (1) - (3) для поверхности полусферы $r = R_c$:

$$T(R_c, \tau) = \frac{q_c R_c}{\lambda} \left(1 - \frac{R_c}{\sqrt{\pi a \tau}} \right) + I(\tau), \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает изменение температуры под действием теплового потока поверхностной плотности q_c , а второе $I(\tau)$ учитывает известное начальное распределение температуры

$$I(\tau) = \frac{1}{R_c \sqrt{\pi a \tau}} \int_{R_c}^{\infty} r f(r) \frac{(r - R_c) e^{-(r - R_c)^2 / (4a\tau)}}{(r - R_c) + \frac{2a\tau}{R_c}} dr \quad (5)$$

Для получения расчетных зависимостей метода выражение (4) запишем следующим образом

$$\tilde{T}(R_c, \tau_c) = b_0 - b_1 \tau_c, \quad (6)$$

где $\tilde{T}(R_c, \tau_c) = \tilde{T}(R_c, \tau) = T(R_c, \tau) - I(\tau)$, $b_0 = q_c R_c / \lambda$, $b_1 = q_c R_c^2 / (\lambda \sqrt{\pi a})$, $\tau_c = 1 / \sqrt{\tau}$. Тогда, выделяя на экспериментальной термограмме участок (при $\tau \gg 0$), описываемый линейной зависимостью (6), и определяя методом наименьших квадратов его параметры b_0 и b_1 , находятся искомые ТФС:

$$\lambda = \frac{q_c R_c}{b_0} \quad (7)$$

$$a = \frac{1}{\pi} \left(\frac{b_0}{b_1} R_c \right)^2 \quad (8)$$

где q_c и R_c являются реально измеряемыми постоянными характеристиками измерительного устройства и определяются при его градуировке. При этом учитываются поглощательная способность материала, а также тепловые потери, связанные с конвективным и радиационным теплообменом.

Информационно-измерительная система (ИИС), реализующая представленный тепловой метод неразрушающего контроля ТФС, состоит из следующих основных функциональных блоков, выполняющих каждый свою функцию: блок управления мощностью лазера, блок питания лазера, лазер, тепловизор, персональный компьютер (ПК) (рис. 2).

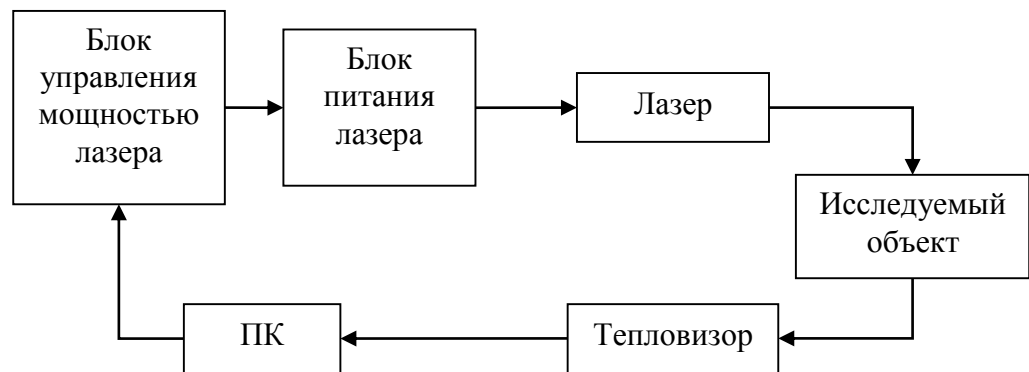


Рис. 2. Структурная схема ИИС

Лазер имеет максимальную выходную мощность 0.5 Вт и длину волны 405 нм. Фокусировка лазера осуществляется за счет вращения линзы и позволяет получить световое пятно диаметром от 0.5 до 10 мм на расстоянии от 10 мм до 200 мм от лазера до исследуемого объекта.

Блок управления мощностью лазера позволяет управлять выходной мощностью с помощью широтно-импульсной модуляции.

Для получения первичной тепловой информации с поверхности тела используется тепловизор производства фирмы FLIR модели Ax5. Тепловизор подключается к персональному компьютеру с сетевым адаптером с помощью кабеля UTP (витая пара). Программное обеспечение, разработанное в среде графического программирования LabVIEW 2016, принимает видео-поток с тепловизора, покадрово анализирует его с применением технологий машинного зрения NI Vision и с помощью вычислений в результате выдает распределение температуры на поверхности объекта.

Схематичное изображение измерительной установки представлено на рис.

3.

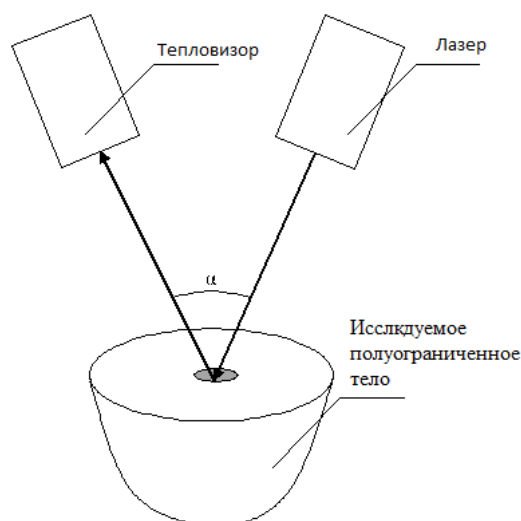


Рис. 3. Схема измерительной установки

Пример полученного с тепловизионной камеры изображения показан на рис. 4.



Рис. 4. Тепловизионное изображение с камеры

Применение системы технического зрения позволяет проводить анализ полученных изображений в автоматическом режиме и производить расчет теплофизических свойств на основе полученной информации.

Список литературы:

1. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; Под общ. ред. Е.С. Платунова. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. - 256 с.

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Современные методы и средства исследований
теплофизических свойств веществ»

Сборник трудов

Научный редактор Баранов Игорь Владимирович

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано в печать 10.11.17

Заказ № 4061

Тираж 50 экз.

Отпечатано в 197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., д. 49

ISBN 978-5-7577-0575-0



Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр. 49