МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

30 ноября – 2 декабря 2010 года

Санкт-Петербург
2010

Министерство образования и науки Российской Федерации

Международная академия холода

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

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

30 ноября–2 декабря 2010 года

Сборник трудов конференции

80-летию Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий посвящается

Санкт-Петербург
2010

УДК 004; 53; 54; 531; 532; 535; 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

Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». 30 ноября–2 декабря 2010 г.: Сборник трудов конференции. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 626 с.

ISBN 978-5-89565-222-0

В сборнике представлены программа конференции и 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.

УДК 004; 53; 54; 531; 532; 535; 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

Редакционная коллегия: А.В. Бараненко, И.В. Баранов, С.Е. Буравой, Е.С. Платунов, Е.В. Тамбулатова

Рекомендованы к изданию научно-техническим советом университета

ISBN 978- 5-89565-222-0

© Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Пелецкий В. Э.
НЕКОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПОЛЕВЫЕ «ДЕФОРМАЦИИ» В ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ 13

Походун А. И.
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ 14

Грищенко Т. Г., Декуша Л. В., Воробьёв Л. И.
СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ ИТТФ НАН УКРАИНЫ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ 23

Вертоградский В. А.
МЕТОДИЧЕСКИЙ И ПРИБОРНЫЙ АСПЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД, ХАРАКТЕРНЫ ДЛЯ НЕФТЕНОСНЫХ ПЛАСТОВ 44

Заричняк Ю. П.
НАЗНАЧЕНИЕ, КОМПОНЕНТЫ, СТРУКТУРЫ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРО-, МИКРО- И НАНО-СТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 50

Петров В. А.
МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 51

Кириллов В. Н.
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 64

Ивлиев А. Д.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ 65

Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Френкель М., Рыков В.А.
СКЕЙЛИНГОВЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ 75

Соколов Н. А.
МЕТРОЛОГИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 89

Сапожников С. З., Митяков В. Ю., Митяков А. В.
ГРАДИЕНТНАЯ ТЕПЛОМЕТРИЯ: МЕТОДЫ, СРЕДСТВА, РЕЗУЛЬТАТЫ. 99

Очков В. Ф., Устюжанин Е. Е., Знаменский В. Е., Абдулагатов И. М., Френкель М.
ИНФОРМАЦИЯ О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ В ИНТЕРНЕТЕ: ТЕНДЕНЦИИ И ПРОБЛЕМЫ 100

Платунов А. Е., Кашунин Р. А., Тындюк А. А.
ПРИБОРНЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 112

Баранов И. В., Буравой С. Е., Платунов Е. С.
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕЖИМЕ РАЗОГРЕВА-ОХЛАЖДЕНИЯ 124

Мищенко С. В., Дивин А. Г., Пономарев С. В.
МЕТОД И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ СКОРОСТИ СДВИГА 141

Баранов И. В., Курепин В. В., Платунов Е. С., Прошкин С. С.
УЧЕБНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ФИЗИКА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР» 150

Старков А. С.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ 154

Ветрова Т. И., Пронькин Д. К.
МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ NETZSCH ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ 157

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

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

Председатель – д.т.н., профессор Баранов Игорь Владимирович
Секретарь – Стерликова Дарья Владимировна

Лепешкин А. Р.
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ 161

Лепешкин А. Р., Бычков Н. Г.
АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВИЗИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВЧ НАГРЕВЕ ЛОПАТОК ГАЗОВЫХ ТУРБИН С УЧЕТОМ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЗП В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ 167

Заричняк Ю. П., Пилипенко Н. В., Симбирский Д. Ф., Сиваков И. А
КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОВОГО ПОТОКА 174

Липаев А. А.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАГРЕВА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕПЛОФИЗИКЕ 182

Темкин Л. А., Страндберг М., Идла К.
УСТРОЙСТВО ОХЛАЖДЕНИЯ И НАГРЕВА НА БАЗЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ПЕЛЬТЬЕ 195

Темкин Л. А., Ярвинг И.
ИЗМЕРЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ 196

Темкин Л. А., Анни К.
КРИОСТАТЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И МАСЕЛ 197

Варганов В. П., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В.
ЭТАЛОННЫЙ ГАЗОВЫЙ КАЛОРИМЕТР «КАТЕТ» НА ОСНОВЕ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ 198

Бондаренко В. Л., Троценко А. В., Валякин В. Н., Валякина А. В.
УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ 205

Чернышова Т. И., Каменская М. А.
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ 208

Богоявленский А. И., Платонов А. С., Ханков С. И.
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ И УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ ПЛОСКИХ СЛОЕВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 209

Наумчик И. В., Полупан А. В., Шевченко А. В.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 214

Гурашкин А. Л., Старостин А. А., Уймин А. А., Ермаков Г. В.
ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОВОДА 220

Гой С. А., Ивлиев А. Д.
ЦИФРОВАЯ ОЦЕНКА АМПЛИТУДЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ 223

Векшин И.М., Векшина О.А., Куриченко А.А., Ивлиев А.Д.
УСИЛИТЕЛЬ СИГНАЛА ОТ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА 224

Каверин А. М., Байдаков В. Г.
ТЕМПЕРАТУРА ДОСТИЖИМОГО ПЕРЕГРЕВА КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТРОЛОГИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ 225

Никитин А. А.
КОМПЛЕКСНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ И ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ 226

Иванов В. А., Каминский В. В., Лебедев М. П., Степанов А. А.
ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КРИОГЕННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ОДНОМЕРНОМ ПРОМЕРЗАНИИ ВО ВЛАЖНОМ ДИСПЕРСНОМ МАТЕРИАЛЕ 232

Тамбулатова Е. В.
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗАМОРАЖИВАНИЯ И РАЗМОРАЖИВАНИЯ 237

Большев К. Н., Иванов В. А.
ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 246

Низамутдинов Д. Ф., Старостин А. А., Уймин А. А.
МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 256

Скрипов П. В., Старостин А. А., Шангин В. В., Ямпольский А. Д.
АВТОМАТИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ПРОВОЛОЧНЫМ ЗОНДОМ В РЕЖИМЕ УПРАВЛЯЕМОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА 261

Семенов А. А., Карманеко С. Ф., Еськов А. В., Пахомов О. В., Старков А. С.
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ПЛЕНОЧНОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАТОРА . . . 267

Мешков В. В., Ивлиев А. Д.
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ВЕНТИЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ В КОНСТРУКЦИИ МОДУЛЯТОРА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 274

Шарков А. В., Кораблев В. А., Минкин Д. А.
ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 275

Ивашко (Михеева) Е. Ю
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 300…500 К 279

Голиков Д. О., Чернышов В. Н.
МЕТОДЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-НАГРЕВА 283

Езерский В. А., Монастырев П. В., Клычников Р. Ю.
ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА ЗДАНИЯ 285

Беляева И. М., Потапов М. Д., Онищенко В. П.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМЫ «ЭРИТРОЦИТЫ-1,2-ПРОПАНДИОЛ-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-NACL» 288

Беляева И. М., Зинченко А. В.
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 289

Дубицкий С. Д., Ильина О. Я.
ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ELCUT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 290

Афаунова Л. Х., Кегадуева З. А., Алчагирова Л. Г., Алчагиров Б. Б., Архестов Р. Х.
ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР 302

Байдак Ю. В.
АНАЛИЗАТОР ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХОЛОДИЛЬНЫХ АППАРАТОВ 306

Баранов И. В., Ивашко Е. Ю. (Михеева), Ткаченко О. К. (Ушакова).
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ КАЛОРИМЕТРОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ . 312

Бирюзова Е. А.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В СИСТЕМАХ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ 318

Борисенко К. Ю.
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА ИРС-1 ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 327

Карчевский О. О., Соболева А. В., Благонравов Л. А., Васильев Д. А.
ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ДВОЙНОЙ МОДУЛЯЦИИ С КОМПЕНСАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТКЛИКА 330

Липнягов Е. В., Ермаков Г. В., Перминов С. А.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ 338

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

Председатель – д.т.н., профессор Цветков Олег Борисович
Секретарь – Ивашко Елена Юрьевна (Михеева)

Флёров И. Н., Горев М. В., A. Tressaud, Лапташ Н. М.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРИДАХ И ОКСИФТОРИДАХ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ В СТРУКТУРЕ 339

Заричняк Ю. П., Орданьян С. С.
ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СПЕЧЕННЫХ БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ 340

Гордеев С. К., Заричняк Ю. П, Корчагина С. Б., Ральченко В. Г., Попович А. Ф.
КЕРАМИКА С ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ВЫШЕ, ЧЕМ У МЕДИ – МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ? 350

Егоров А. А., Зуев А. В., Кондрашов С. В., Мараховский П. С., Мокрецова И. А., Фокин А. С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ 358

Боркоев Б. М., Жердев А. М., Салиева К. С.
ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ШАМОТА И ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИЙМАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ 366

Салиева К. Т., Боркоев Б. М., Салиева З. Т.
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЦЕТАМИДНЫХ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 367

Иванова Л. А., Шофул И. И., Гараев М. Б.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ШЛИКЕРНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ 368

Егоров А. А., Зуев А. В., Мараховский П. С., Мокрецова И. А., Попов Ю. О., Фокин А. С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАГОНАСЫЩЕНИЯ НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА 373

Евсеева Л. Е., Танаева С. А.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ 378

Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, Арутюнов Б. А.
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ (ДАВЛЕНИЯ) 390

Арутюнов Б. А., Арутюнов А. Б., Кривчун Е. А.
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ 395

Битюков В. К., Петров В. А.
КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО КАК ЭТАЛОН КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ НЕРАССЕИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ 399

Тимофеев А. М., Степанов А. В.
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВОДЫ В ГЛИНИСТО-ПЕСЧАНЫХ ГРУНТАХ 408

Малышев А. В., Тимофеев А. М.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРУНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ 414

Мотенко Р. Г., Гречищева Э. С.
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАСОЛЕНИЯ И НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ 423

Баранов И. В., Тамбулатова Е. В., Стерликова Д. В.
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРНОВЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД 434

Сергеев С. В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ КАК ФУНКЦИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ЗОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ 435

Бараненко А. В, Кириллов В. В, Сивачёв А. Е., Соколов П. Д.
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООТДАЧИ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ 442

Бараненко А. В, Кириллов В. В., Сивачёв А. Е., Соколов П. Д.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ХЛАДОНОСИТЕЛЯ 445

Бараненко А. В., Кириллов В. В., Сивачёв А. Е.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ 448

Лапардин Н. И., Геллер В. З.
СВОЙСТВА СМЕСИ СИНТЕТИЧЕСКОГО СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 220 И ХЛАДАГЕНТА R407C 449

Лапардин Н. И., Геллер В. З.
ДАВЛЕНИЕ КИПЕНИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРА СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 15 И ХЛАДАГЕНТА R407C 455

Иванов Д. В., Андрианов К. А., Ярцев В. П.
ОЦЕНКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСТРУЗИОННОГО ПЕНОПОЛИСТИРОЛА, ПРИМЕНЯЕМОГО В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ 461

Аминов Ш. А., Нажмудинов Ш. З., Зарипова М. А., Сафаров М. М.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ (ВОДА–ГЕРМЕТИК) 466

Баранов И. В., Королькова Т. Г., Апальков А. В., Коваленко В. И., Ивашко (Михеева) Е.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛИРУЮЩИХ ТЕПЛОПРОВОДНЫХ СИЛИКОНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ 479

Арутюнов Б. А., Арутюнов А. Б., Аушева Е. В.
ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕНОСНЫХ СВОЙСТВ ХЛАДАГЕНТОВ НА ПОГРАНИЧНЫХ ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА 484

Арсланова С. Н.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ШУГООБРАЗНЫХ КРИОПРОДУКТОВ 488

Вервейко В. Н., Мельников Г. А.
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОЙ ТЕОРИИ 493

Тонконог В. Г.
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИЗКОКИПЯЩИХ И КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 502

Салмахаев Р. Д., Галимова Л. В.
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАБОЧИХ ПОТОКОВ 507

Алчагиров Б. Б., Афаунова Л. Х., Кегадуева З. А., Архестов Р. Х., Таова Т. М.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НАТРИЙ-КАЛИЙ 521

Терехов В. И., Шишкин Н. Е.
ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИЗКО- И ВЫСОКОКИПЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ 530

Черевко А. И., Киптелая Л. В., Загорулько А. Е., Постольник Д. В.
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАСТООБРАЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ДИКОРАСТУЩЕГО ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ 540

Байдаков В. Г., Андбаева В. Н, Каверин А. М., Хотиенкова М. Н.
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ КОМПОНЕНТОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА 541

Бондаренко В. Л., Дьяченко Т. В., Симоненко Ю. М.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ NE-НЕ КОНЦЕНТРАТА ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА 547

Пирмадов М. Д., Сафаров М. М.
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ 548

Полупан А. В., Наумчик И. В., Светлорусов М. А.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА В АГРЕССИВНЫХ ЖИДКОСТЯХ 551

Бондаренко В. Л., Мазур В. А., Лосяков Н. П.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СМЕСЕЙ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ ГАЗОВ 555

Волков Д. П., Успенская М. В.
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 570

Артеменко С. В., Мазур В. А., Устюжанин Е. Е.
ПАРЕТО-ОПТИМАЛЬНЫЙ ВЫБОР РАБОЧИХ ТЕЛ В ЭНЕРГОТРАНСФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ 574

Айтимбетова А. Н., Каныгина О. Н.
РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТОЙ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ 576

Горбатов В. И., Полев В. Ф., Старцева М. И., Коршунов И. Г.
ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СПЛАВОВ NI-V 577

Домбровский Е. А., Тамбулатова Е. В., Бараненко Д. А., Бройко Ю. В.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕТРАДИЦИОННОГО ВИДА МЯСА В ЦИКЛЕ «ОХЛАЖДЕНИЕ-ЗАМОРАЖИВАНИЕ-РАЗМОРАЖИВАНИЕ» 578

Магомадов А. С., Магомадов О. А.
СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ 582

Мельникова Г. Б., Чижик С. А.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ПЛЕНОК 583

Начев Н. И.
ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЛИ-ЕДБАРА-ЕДМИСТЕРА ДЛЯ ОПИСЫВАНИЯ СВОЙСТВ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ 584

Николаев Л. К., Денисенко А. Ф., Николаев Б. Л.
ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МАРГАРИНА БУТЕРБРОДНОГО «ОСОБЫЙ» НА ЕГО ЭФФЕКТИВНУЮ ВЯЗКОСТЬ 588

Николаев Л. К., Денисенко А. Ф., Николаев Б. Л.
О ВЛИЯНИИ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕННОГО СЫРА «НЕВСКИЙ» 589

Поляк А. С., Никитин Д. Н., Мазур В. А.
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АЗЕОТРОПИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ. 590

Румянцева О. Н., Тамбулатова Е. В., Данилов П. А., Леонова С. В.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ЦИКЛЕ «ОХЛАЖДЕНИЕ-ЗАМОРАЖИВАНИЕ-РАЗМОРАЖИВАНИЕ» 591

Серпунина Л. Т.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОТЕРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ РЫБНЫХ КОНСЕРВОВ 596

Федорова О. А.
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 4,2 ДО 293 К 609

Хасаншин Т. С., Самуйлов В. С., Щемелёв А. П.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ *Н*-ГЕКСАН + *Н*-ГЕКСАДЕКАН 613

Цветков О. Б., Лаптев Ю. А.
КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ГФУ-ХЛАДАГЕНТОВ 614

Шамсетдинов Ф. Н., Булаев С. А., Зарипов З. И.
КОМПЛЕКСНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАПСОВОГО И ПАЛЬМОВОГО МАСЕЛ 615

Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В., Алексеев С. Г., Попель П. С.
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ 621

УДК 536.62.088.6

НЕКОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПОЛЕВЫЕ «ДЕФОРМАЦИИ» В ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Пелецкий В. Э.

Объединенный институт высоких температур РАН
Россия, г. Москва

Как правило, в основе реализуемых на практике методов измерения теплофизических характеристик лежат упрощенные математические модели. При исследовании переносных свойств в основу методик обычно закладываются граничные условия, обеспечивающие одномерное приближение для температурных полей. При изучении энтальпии и теплоемкости исходят из приближения однородного по объему тепловыделения. На практике эти допущения неизбежно нарушаются. В докладе рассматриваются примеры таких нарушений.

Анализируются причины отклонений реальных температурных или электрических полей от модельных. Исследуются проблемы конечных образцов, влияние внедренных и контактных датчиков, разрывность поверхностного распределения плотности тепловых потоков.

Особое внимание уделено высокотемпературным экспериментам, где к названным источникам возмущений добавляются эффекты неоднородности излучательной способности поверхностей и неоднородности из-за температурной зависимости свойств веществ.

Планирование «измерительного» эксперимента должно учитывать вероятность искажения, деформации электрических и температурных полей под влиянием размерных, технологических и структурных факторов. Оптимальной измерительной схемой может быть та, в которой неопределенности граничных условий будут минимальны, а другие отклонения от реализуемой модели могут быть выявлены.

В каждом конкретном эксперименте специфические отклонения от принятой модели реально не контролируются, а тем самым выступают в роли источников систематических погрешностей. Достоверная оценка последних не всегда возможна. В этой связи в основу подготовки таблиц стандартных справочных данных должны закладываться массивы информации, полученной с помощью различных методических приемов, на разных экспериментальных стендах. В совокупной информации систематические ошибки отдельных экспериментов приобретают характер случайных событий и статистическая обработка совокупных массивов позволяет приблизиться к достоверным закономерностям, связывающим излучаемые свойства с параметрами состояния объекта.

УДК 536.5.081

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Походун А. И.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
Россия, Санкт-Петербург

Система обеспечения единства измерений, существующая в нашей стране в настоящее время, показала свою эффективность, однако возникли объективные причины необходимости ее дальнейшего совершенствования. Основными среди них являются:

– растущие требования науки и промышленности к точности и диапазону измерений температуры;

– необходимость ее гармонизации с мировой системой обеспечения единства измерений;

– необходимость международного признания эквивалентности отечественных первичных эталонов лучшим национальным эталонам других стран.

Кратко рассмотрим каждую из перечисленных причин.

В течение двух последних десятилетий наблюдается интенсивное развитие термометрии. За это время точность средств измерения температуры повысилась почти в 10 раз. Можно ожидать дальнейший рост требований к точности измерений. Система метрологического обеспечения измерений температуры должна гарантировать выполнение требований, предъявляемых наукой и промышленностью к диапазону и точности измерений этой физической величины.

С целью получения объективной оценки этих параметров были использованы следующие источники информации:

1) экспертные оценки специалистов различных отраслей промышленности и научных учреждений;

2) информация о метрологических характеристиках наиболее точных рабочих средствах измерения (РСИ), производимых в Российской Федерации и за рубежом.

Для получения экспертной оценки современных и перспективных (на период до 2015 года) требований к диапазону и точности измерения температуры был проведен опрос 120 промышленных предприятий и научных организаций.

На рис. 1 и 2 приведены обобщенные данные экспертных оценок требований науки и промышленности к точности измерений температуры контактными методами в различных диапазонах температурной шкалы, а также точностные характеристики современных термометров.

Из рисунков видно, что существующие средства измерения удовлетворяют с некоторым запасом по точности современным требованиям науки и промышленности.

В настоящее время и в обозримом будущем наиболее точными контактными средствами измерения температуры являются термоэлектрические термометры и термометры сопротивления.

Учитывая, что современные средства измерения сопротивления и напряжения, используемые во вторичных преобразователях термометров сопротивления и термоэлектрических термометрах, позволили практически полностью использовать их точностные возможности при измерении температуры, с большой вероятностью можно считать, что дальнейшее совершенствование этих приборов может повысить точность измерения температуры не более чем в 2 раза.

Объектами метрологического обеспечения в области радиационной термометрии являются радиационные термометры (пирометры и тепловизоры) различных типов и принципов действия, для различных диапазонов температур, областей спектра и геометрических профилей излучения, по которым определяется температура.

Современные пирометры позволяют проводить измерения в диапазоне температур (от минус 60 до плюс 100 000 (С).

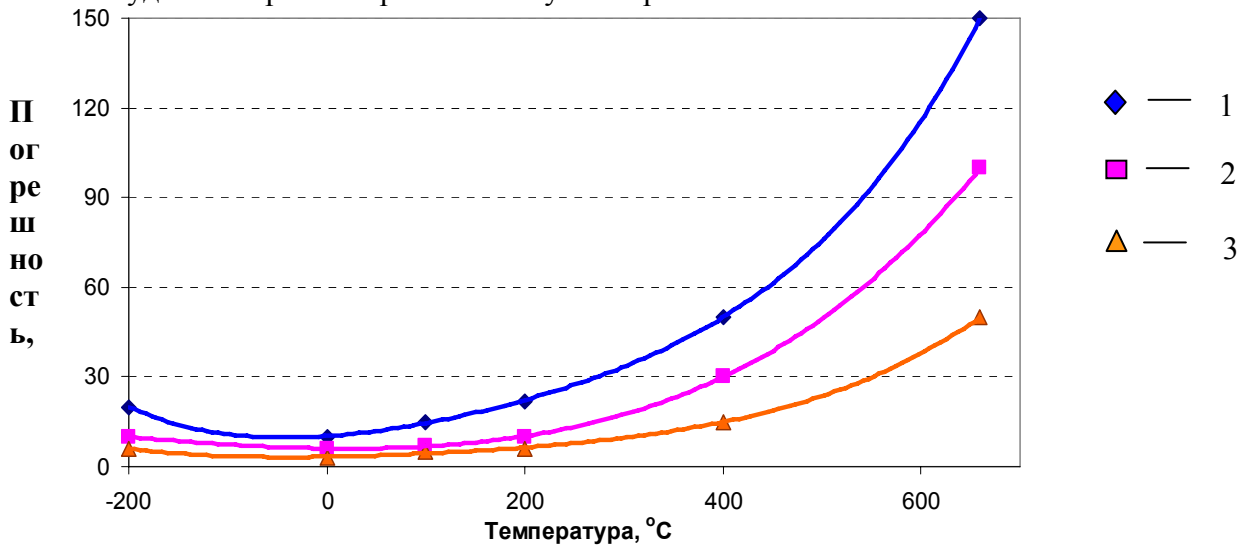
Основная погрешность указанных рабочих средств измерения температуры находится в пределах от 0,25 до 2% от измеряемой величины или от верхнего диапазона измерений.

Детальный анализ парка современных СИ неконтактной термометрии, выявил, что наиболее широко радиационные термометры стали использоваться для диапазона от минус 20 до плюс 900 °С. Среди них в последние годы значительное распространение получили тепловизионные приборы (ТВП) – сканирующие пирометры и тепловизоры.

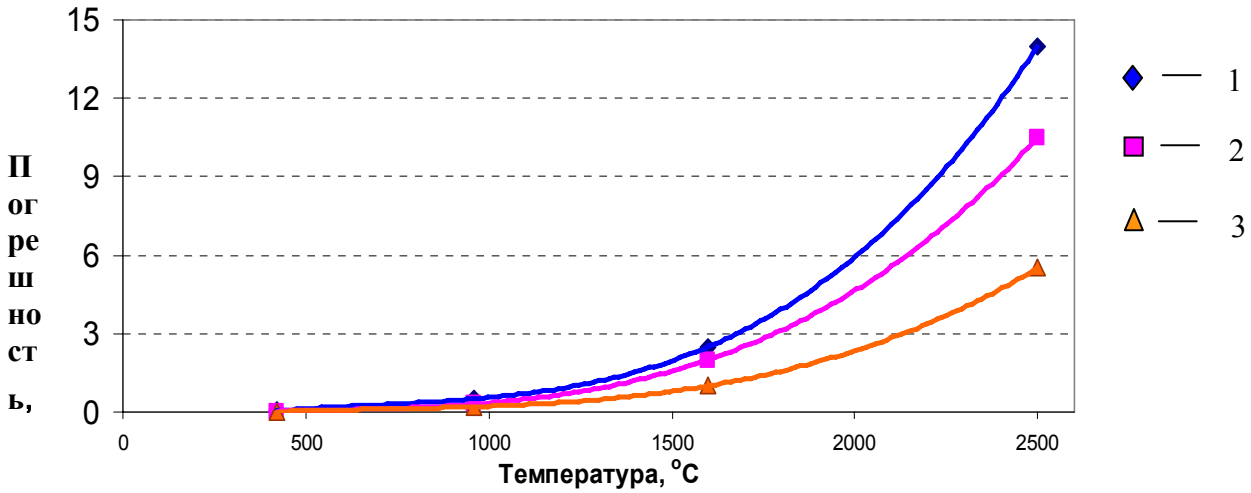
К настоящему времени развитие неконтактных средств измерения температуры, обусловленное бурным развитием электроники и вычислительной техники, привело к значительному превышению инструментальной точности над точностью методической. Разрешающая способность пирометров достигает 0,01 °С, в то время как методическая погрешность измерений не лучше 2–3 °С (без учета погрешности, связанной со свойствами измеряемых объектов – коэффициент черноты, пространственное распределение излучения, поглощение промежуточной среды).

Дальнейшее совершенствование неконтактных средств измерений температуры, как предполагается, будет происходить при, практически неизменном существующем диапазоне температур в рамках умеренного повышения точности, которое возможно потребуется в будущем в некоторых новых технологических процессах (главным образом, при производстве новых материалов и нанотехнологиях), и при значительном расширении сервисных возможностей приборов, обеспечиваемых совершенствованием микропроцессорной техники и программного обеспечения.

Экстраполируя изменение требований к точности измерений температуры в науке и промышленности в течение последних 20 лет, а также перспективу совершенствования наиболее точных средств измерений, можно с достаточной уверенностью считать, что наиболее точные рабочие термометры к 2020 году будут иметь погрешность в 2 раза меньшую, чем современные прецизионные технические термометры. Эта точность будет полностью удовлетворять потребности науки и промышленности.



а)



б)

Рис. 1. Пределы допускаемых погрешностей измерений температуры контактными методами (**а** – в диапазоне от минус 200 до 660 °С; **б** – в диапазоне от 450 до 2500 °С):
1 — экспертная оценка для наиболее точных измерений в настоящее время
2 — современных наиболее точных рабочих средств измерений
3 — прогнозируемых к 2015 году наиболее точных измерений

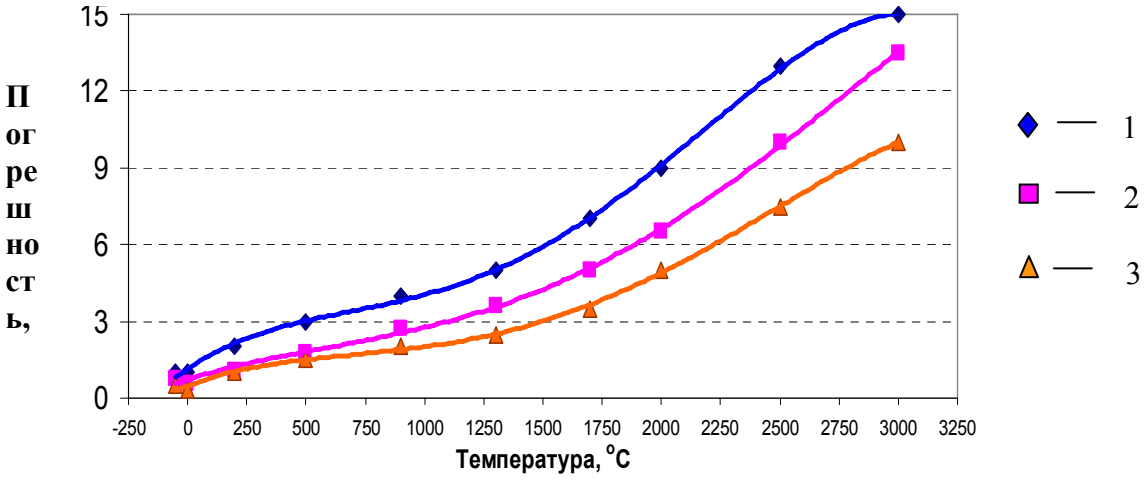


Рис. 2. Пределы допускаемых погрешностей измерений температуры контактными методами:
1 — экспертная оценка для наиболее точных измерений в настоящее время
2 — современных наиболее точных рабочих средств измерений
3 — прогнозируемых к 2015 году наиболее точных измерений

Таким образом, полученная оценка допустимых погрешностей наиболее точных средств измерения температуры, которые будут использоваться в науке и промышленности через ближайшие пять лет, может быть ориентиром для развития методов и средств метрологического обеспечения термометрии.

Активное развитие международной кооперации во всех областях человеческой деятельности ставит задачу дальнейшего развития мировой системы обеспечения единства измерений. Одной из основных задач этого процесса является снятие технических барьеров в международной торговле, на основе взаимного признания национальных эталонов, сертификатов и измерений, выдаваемых национальными метрологическими организациями.

Первым шагом в решении этой проблемы стало подписание руководителями 38 национальных метрологических институтов документа «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами».

Основными целями этого соглашения являются:

– установление степени эквивалентности национальных эталонов (т. е. степени, с которой эти эталоны согласуются с опорными значениями, определяемыми в ходе ключевых сличений, и, следовательно, согласуются друг с другом);

– взаимное признание сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых НМИ.

Таким образом, совершенствование системы обеспечения единства измерений должно обеспечивать международное признание эквивалентности

отечественных государственных первичных эталонов лучшим национальным эталонам других стран, международное признание измерительных возможностей, заявленных метрологическими институтами России, а также гармонизацию отечественной нормативной документации в области метрологии, с международными документами.

Основой обеспечения единства измерений в стране являются национальные эталоны, которые воспроизводят единицы физических величин в соответствии с требованиями Метрической конвенции.

В настоящее время в нашей стране и во всем мире единица температуры воспроизводится в соответствии с положением о Международной температурной шкале 1990 года (МТШ-90), которая была принята в 1989 году Международным комитетом по мерам и весами действует по настоящее время. Она охватывает диапазон «…от 0,65 К до наивысшей температуры, практически доступной измерению в соответствии с законом излучения Планка для монохроматического излучения».

В диапазоне от 0,8 до 273,15 К МТШ-90 воспроизводится Государственным первичным эталоном единицы температуры ГЭТ 35-91, хранящемся воВНИИФТРИ.

В диапазоне от 0 °С «…до наивысшей температуры, практически доступной измерению в соответствии с законом Планка для монохроматического излучения» МТШ-90 воспроизводит ГПЭ единицы температуры ГЭТ 34-2007, хранящийся во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Таким образом, ВНИИФТРИ и ВНИИМ им. Д.И. Менделеева обеспечивают единство измерений в нашей стране соответственно в диапазоне ниже и выше 0 °С в соответствии с МТШ-90.

Эталоны ГЭТ 35-91 и ГЭТ 34-2007 участвовали во всех ключевых сличениях, организованных Консультативным комитетом по термометрии и подтвердили свою эквивалентность лучшим национальным эталонам других стран.

Результаты ключевых сличений обеспечили международное признание измерительных возможностей ВНИИФТРИ и ВНИИМ по 120 позициям, опубликованных на сайте Международного бюро мер и весов (рис.3)

Таким образом, высокий уровень измерительных возможностей национальных метрологических институтов России получил международное признание.

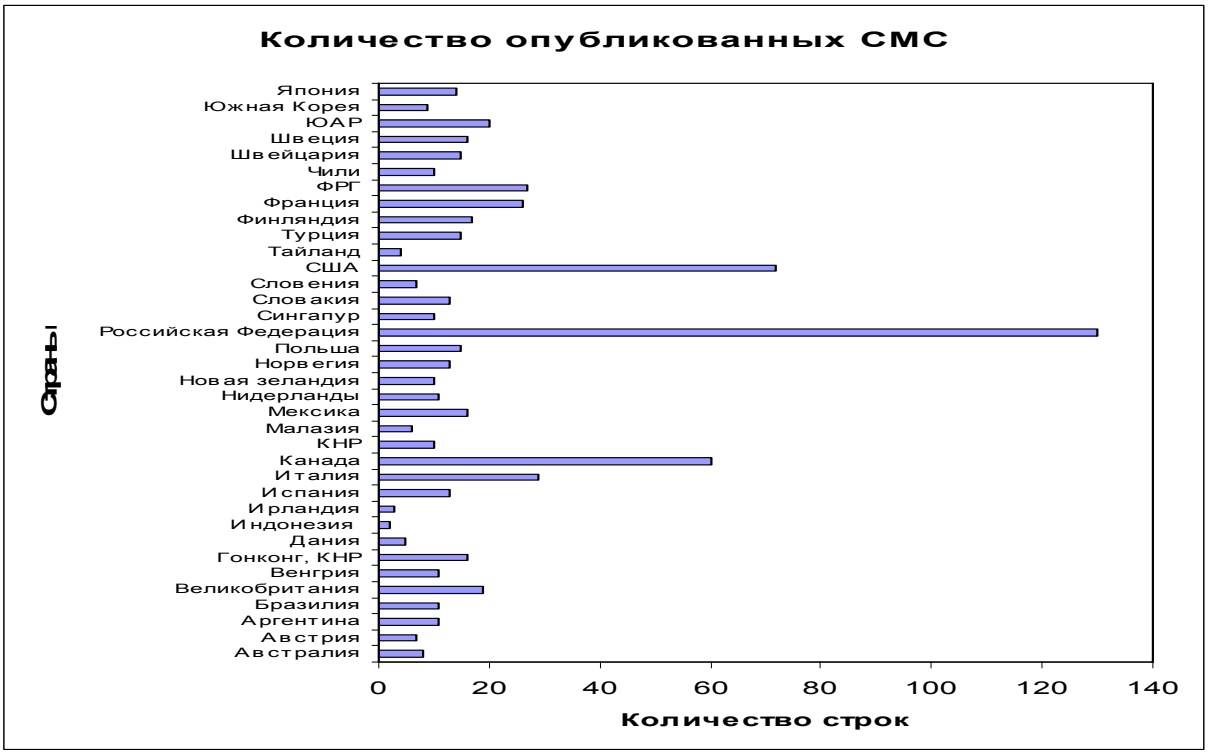


Рис. 3. Количество пунктов измерительных возможностей ВНИИФТРИ и ВНИИМ, опубликованных на сайте Международного бюро мер и весов Международного бюро мер и весов

Основным вопросом дальнейшего развития как отечественной, так и международной системы обеспечения единства измерений температуры является дальнейшее совершенствование методов и средств воспроизведения единицы этой физической величины. Международная температурная шкала, масштаб которой является единицей температуры, совершенствуется примерно через каждые двадцать лет. Основными направлениями совершенствования международных температурных шкал являются: расширение охватываемого диапазона температуры, приближение к термодинамической температурной шкале и повышение гладкости шкалы.

В 2010 году исполняется 20 лет с момента введения в мире шкалы Международной температурной шкалы 1990 года (МТШ-90). Важным событием в этот период стало принятие в 2000 году Международным комитетом по мерам и весам Временной низкотемпературной шкалы PLTS-2000, которая хорошо согласуется с МТШ-90 и охватывает диапазон от 0,902 мК до 1 К.

В Консультативном комитете по термометрии активно обсуждаются вопросы, касающиеся дальнейшего совершенствования международной температурной шкалы.

Рассматриваются следующие пути дальнейших работ:

– создание новой международной температурной шкалы;

– сохранение и небольшая модернизация МТШ-90;

– новое определение единицы температуры с последующим отказом от практических шкал и воспроизведение термодинамической температурной шкалы с помощью первичных термометров.

В настоящее время отсутствуют достоверные результаты научных исследований, обеспечивающие возможность и подтверждающие целесообразность внесения серьезных изменений в действующую шкалу МТШ-90. Вместе с тем, Международным комитетом

мер и весов инициированы работы по переопределению четырех основных единиц системы SI: ампера, килограмма, кельвина и моля.

Многие годы Международный комитет по мерам и весам (МКМВ) имел долговременную цель определения всех основных единиц через фундаментальные физические константы, чтобы исключить зависимость от свойств каких-либо артефактов или материалов и обеспечить долговременную стабильность единиц.

В 2005 году в Консультативном комитете по термометрии была сформирована рабочая группа TG-SI, целью которой является оценкой последствий введения нового определения кельвина.

Рабочая группа TG-SI уже представила некоторые свои результаты в Международный комитет по термометрии и Консультативный комитет по единицам для их обсуждения.

В Рекомендации 1 от 2005 года, МКМВ утвердил подготовку шагов по направлению к новому определению килограмма, ампера, кельвина и моля через фундаментальные физические константы.

Единица температуры T, кельвин, может быть определена через единицу энергии системы СИ, джоуль, фиксируя величину постоянной Больцмана k, которая является константой пропорциональности между температурой и тепловой энергией:

$$E = 3/2\ NkT,$$

где: E – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы,
T – термодинамическая температура, N – полное число молекул в газе.

Рабочая группа TG-SI обобщив результаты всех исследований, относящихся к возможному новому определению кельвина, рекомендовала переопределение этой единицы через фиксированное значение постоянной Больцмана.

В пользу нового определения кельвина были высказаны следующие аргументы:

1. Изменение обобщит определение, делая его независимым от какой-либо материальной субстанции, технической реализации, а также температуры или температурного диапазона. В частности, новое определение будет совершенствовать температурные измерения в диапазоне, далеком от тройной точки воды.

2. Преимущество не только в метрологии, но и в науке, что связано с точным значением постоянной Больцмана k. При этом погрешность измерения термодинамической температуры не будет существенной.

3. Новое определение кельвина через постоянную Больцмана не требует замены МТШ-90 более совершенной температурной шкалой, но и не препятствует такой замене.

В качестве примера одной из предлагаемых формулировок нового определения кельвина рассматривается следующий вариант: кельвин – изменение термодинамической температуры, которое приводит к изменению тепловой энергии kT точно на $1{,}38065 \cdot 10^{-23}$ Джоуля.

Ожидается, что изменение определения кельвина не приведет к существенному изменению статуса МТШ-90. Однако, МТШ-90 не будет долго продолжать быть единственной основой для измерения температуры.

МТШ-90 в долгом обозримом будущем будет продолжать использоваться как высокоточная, хорошо воспроизводимая и удобная аппроксимация к термодинамической температурной шкале.

В обозримом будущем большинство измерений температуры, выполняемых в наиболее востребованном диапазоне температур от минус 200 до 900 °C будут выполняться с помощью эталонных платиновых термометров сопротивления калиброванных в соответствии с МТШ-90. Долговременным следствие нового определения является то, что поскольку первичные термометры постоянно совершенствуются и их погрешность снижается, они будут все более широко использоваться и постепенно заменят МТШ-90.

Чтобы помочь пользователям делать точные и достоверные измерения температуры, Международный комитет по мерам и весам, через его Консультативный комитет по термометрии и Международное бюро мер и весов, издаст документ, который документ будет иметь название MISE EN PRATIQUE (MeP) и содержать описание согласованных первичных методов измерения термодинамической температуры или реализации шкалы, а также согласованные методы аппроксимации к термодинамической температурной шкале, включая МТШ-90 и ВНТШ -2000 и источники неопределенностей, присущие этим измерениям.

Все решения, касающиеся совершенствования шкалы и нового определения кельвина, предполагалось принять до 2011 года, когда состоится очередная Генеральная конференция по мерам и весам. Однако в процессе обсуждения проблем переопределения килограмма и кельвина возник ряд вопросов, без ответа на которые решение о новом определении единиц этих физических величин не представляется возможным.

В России было организовано широкое обсуждение проблемы переопределения кельвина. Проблема перехода на новое определение кельвина обсуждалась:

В научном совете РАН по комплексной проблеме «Теплофизика теплоэнергетика»;

2. На Ученом совете Санкт-Петербургского технического университета точной механики и оптики,

3.На ученом совете Всероссийского научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева,

4. На XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, которая проходила в Москве в октябре 2008 года.

5. На заседаниях Технического комитета по метрологии «Температурные, теплофизические и дилатометрические измерения» при Управлении метрологии Ростехрегулирования и Комиссии по метрологии при научном совете РАН по комплексной проблеме «Теплофизика и теплоэнергетика».

6. На заседании Технического комитета КООМЕТ ТК 1.10 “Термометрия и теплофизика”

В процессе обсуждения были высказаны следующие мнения:

– отдельное обсуждение константы независимо от других констант молекулярной физики (постоянной Стефана- Больцмана, молярной газовой постоянной, числа Авогадро) методически не обосновано; правильнее комплексно решать задачу при согласовании разнородных данных;

– точное значения константы Больцмана в настоящее время связано с измерениями скорости звука в разреженных инертных газах при температуре тройной точки воды и использовании известного термодинамического выражения для связи скорости звука и произведения $K_БT$; оценки доверительной погрешности этих измерений нуждаются в дополнительном анализе систематических погрешностей;

– точное значение константы Больцмана должно быть получено на основе нескольких альтернативных методов измерений;

– практика показывает, что преобразования ради идеи, если они не вызваны жесткой необходимостью, обычно принося твред.

Отчет о результатах обсуждения проблемы переопределения кельвина был представлен в Консультативный комитет по термометрии и его рабочую группу TG-SI, где мнение российских специалистов было признано достаточно аргументированным. Консультативным комитетом по термометрии была одобрена Рекомендация 2 в адрес Международного комитета по мерам и весам, где было предложено перенести вопрос переопределения кельвина на следующую Генеральную конференцию по мерам и весам, которая должна состояться в 2015 году. Эта рекомендация была также поддержана Консультативным комитетом по единицам.

Важным элементом системы обеспечения единства измерений является нормативная документация, регламентирующая методы и средства передачи единицы физической

величины от эталона рабочим средствам измерений, а также требования к метрологическим и эксплуатационным характеристикам средств измерений и методы их контроля.

До начала 90-х годов прошлого века, разработка и пересмотр нормативной документации осуществлялись в рамках программ стандартизации страны при активном участии головных по видам измерений институтов. При этом головные институты контролировали не только разработку нормативных документов, касающихся передачи размера единицы, но и общих технических требований к средствам измерений.

Существовавшая система контроля состояния нормативной документации эффективно обеспечивала ее комплексную актуализацию.

В 90-х годах существовавшая система была нарушена. Разработка нормативных документов была передана под контроль специально созданных технических комитетов. При этом, разработка нормативных документов на общие технические требования к средствам измерений и на методы их поверки были подчинены различным техническим комитетам при полном отсутствии координации. В этот период в нашей стране возникла острая нехватка средств на поддержание национальной системы обеспечения единства измерений. Эта проблема существенно повлияла на состояние нормативной базы в области обеспечения единства измерений температуры. При этом даже в сложных условиях нехватки финансирования головные метрологические институты выполнили большой объем работ по актуализации основных нормативных документов, касающихся передачи размера единицы температуры. Однако значительная часть нормативных документов на общие технические требования и методы поверки рабочих средств измерений актуализированы не были.

Это привело к тому, что значительная часть нормативных документов не соответствует или противоречит актуализированной отечественной нормативной документации, а также не соответствует рекомендациям международных метрологических организаций.

По предварительной оценке необходима переработка 28 нормативных документов, применяемых в настоящее время в области обеспечения единства измерений температуры. Из них 11 представляют методики поверки, а 17 документов регламентируют общие технические требования к средствам измерений.

Работы по совершенствованию нормативной документации, регламентирующей передачу единицы температуры от первичных эталонов рабочим средствам измерений должны быть направлены на:

– гармонизацию отечественных нормативных документов с международными стандартами и рекомендациями международных метрологических организаций;

– обеспечение возможности измерений температуры с точностью, необходимой науке и промышленности в настоящее время и прогнозируемой к 2020 году;

– обеспечение возможности использования новейших методов и средств передачи размера единицы температуры.

Практическая реализация передачи единицы температуры от первичных эталонов рабочим средствам измерений осуществляется метрологических лабораториях с помощью специальных средств и в соответствии с регламентирующими эту процедуру нормативными документами. Правильность передачи единицы определяется нормативными документами и качеством средств передачи.

Существующая отечественная система обеспечения единства измерений содержит необходимый парк средств передачи размера единицы температуры, за исключением вакуумных печей для поверки и калибровки вольфрам-рениеваых термопар и средств поверки радиопирометров.

Парк вторичных эталонов, являющихся региональными исходными средствами обеспечения единства измерений, по своим метрологическим характеристикам, количеству и местам дислокации соответствует современным и перспективным (до 2015 года) потребностям отечественной науки и промышленности. Однако значительная часть эталонов имеет большой физический и моральный износ и требует модернизации.

Парк средств метрологического обеспечения измерений температуры более низкого уровня имеет оборудование в значительной степени морально и физически устаревшее.

Мировыми лидерами в области разработки и серийного выпуска средств метрологического обеспечения измерений температуры являются компания Hart Scientific (США) и ISOTECH (Англия). Их продукция прошла испытания с целью утверждения типа и занесена в Госреестр средств измерений России.

Среди отечественных производителей средств метрологического обеспечения измерений температуры необходимо отметить Владимирский завод «Эталон» и ОАО НПП «Эталон» в г. Омске.

Владимирский завод «Эталон» в течение многих лет, работая под методическим руководством ВНИИФТРИ и ВНИИМ им. Менделеева, накопил огромный опыт в области производства эталонных термометров сопротивления различных типов, которые обеспечивают единство измерений в диапазоне от 13 К до 1100 ^{o}С. Эти термометры признаны одними из лучших в мире и используются в метрологических институтах США, Канады, Германии, Японии, Франции и многих других стран.

Омский НПП «Эталон» является основным разработчиком и производителем отечественных средств метрологического обеспечения измерений температуры, которые по своей номенклатуре обеспечивают 85 % необходимых типов приборов.

В условиях отсутствия методического руководства, при переоснащении поверочных лабораторий часто приобретаются приборы, не соответствующие требованиям нормативных документов на методы передачи размера единицы температуры.

УДК 536.6

СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ ИТТФ НАН УКРАИНЫ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Грищенко Т. Г., Декуша Л. В., Воробьёв Л. И.
Институт технической теплофизики НАН Украины
Украина, г. Киев

В середине прошлого столетия в Украине, точнее в Институте технической теплофизики АН УССР (далее – Институт), начались систематические исследования в области измерения теплового потока. Несмотря на то, что тепловой поток является количественной характеристикой тепловых проявлений, в силу разных причин эта область практических измерений долгое время оставалась своеобразной целиной, которую поднял известный украинский ученый-теплофизик, член-корреспондент АН УССР О.А. Геращенко (1925 – 1992 гг.). Теперь прошло уже более 50 лет непрерывной целенаправленной работы его и созданного им коллектива в области теории процессов в первичных термоэлектрических преобразователях теплового потока вида вспомогательной стенки (далее – ПТП), по конструированию и технологии их изготовления, метрологии теплопоточных измерений и решению множества прикладных задач. Основной результат этой деятельности – не только появление, но и становление нового научного направления в технической теплофизике и метрологии – теплометрии – науки о методах и средствах получения первичной информации о тепловом потоке и его плотности [1…4]. Путем обобщения, созданного в теплометрии отдельными учеными – предшественниками, и придания новому направлению фундаментальности получены следующие результаты:

– создана теория генерирования сигнала в гальванических ПТП [3];

– получены:

а) аналитические и численные решения, отражающие адекватную связь между генерируемым ПТП сигналом и измеряемым тепловым потоком при его изменении в пространстве и времени [4];

б) аналитические зависимости чувствительности (или коэффициента преобразования) гальванических биметаллических и полиметаллических ПТП от термоэлектрической способности пары термоэлектродов, исходных геометрических данных батареи термоэлементов и теплофизических свойств всех компонентов ПТП [4, 5];

в) обобщенные номограммы и алгоритм прогнозных расчетов оптимизированных выходных характеристик ПТП для десяти возможных пар термоэлектродных материалов [4, 6];

– выполнено аналитическое исследование возможных искажений температурного поля в контролируемом объекте, например, в ограждающих конструкциях (далее – ОК) при наличии ПТП конечных размеров [4, 7];

– разработаны, исходя из оценки погрешности результатов измерений с применением ПТП в зависимости от взаимного расположения ПТП и ОК, условий теплообмена с окружающей средой и соотношения теплофизических свойств ОК и ПТП, рекомендации по конструктивному исполнению, габаритам и теплофизическим свойствам ПТП с учетом параметров ОК и условий теплообмена с окружающей средой [7, 8];

– разработаны технология изготовления одно- и многоэлементных гальванических ПТП с учетом результатов оптимизации характеристик ПТП применительно к условиям их эксплуатации и соответствующее технологическое оборудование и оснастка;

– выпущен межгосударственный стандарт ГОСТ 30619 на технические условия к термоэлектрическим биметаллическим ПТП [6].

Параллельно с перечисленными работами шли постоянно разработки в области метрологического обеспечения теплопоточных измерений, включая создание теоретиче-

ских основ прецизионных теплопоточных измерений и уникальной метрологической аппаратуры, методик аттестаций и поверок, а также эталонных ПТП и установок для воспроизведения и передачи размера единицы теплового потока и его поверхностной плотности [9…12].

Совокупность фундаментальных разработок позволила решить множество прикладных задач теплометрии в интересах различных отраслей, начиная с медицины и кончая космосом, как в научных исследованиях, системе просвещения, так и в промышленности. В советское время большинство теплометрических устройств и приборов было создано и внедрено в порядке выполнения заказов предприятий и организаций военно-промышленного и аэро-космического комплексов.

За прошедший период, особенно за последние 20 лет, в условиях дефицита и удорожания энергоресурсов и коммерциализации отношений между их поставщиками и потребителями, тенденции развития средств измерительной техники (далее – СИТ) существенно изменились. В связи с появлением новых проблем, связанных с необходимостью внедрять технологии и мероприятия по тепло- и ресурсосбережению, доминирующее положение стали занимать приборы, позволяющие проводить оперативный контроль, оптимизацию и регулирование процессов теплообмена, а также минимизацию тепловых потерь (или притоков) путем измерения целого ряда теплотехнических параметров и теплофизических характеристик, без информации о которых невозможно осуществлять такие мероприятия.

Для обеспечения минимальных потерь и оптимизации процессов **производства, транспортирования и потребления** тепловой энергии, рациональное использование которой в условиях острейшего дефицита энергоресурсов имеет особую актуальность, необходима надежная современная контрольно-измерительная аппаратура, включая первичные преобразователи теплового потока и температуры (далее – ПТП и ПТ) и различные теплофизические приборы на их основе, в расширение номенклатуры которых весомый вклад сделан Институтом.

Благодаря достижениям теплометрии, электроники и метрологии на базе первичных ПТП и ПТ создана гамма современных метрологически аттестованных теплометрических приборов и компьютеризированных комплексов, систематизированных на рис. 1 [13].



Рис. 1. Теплофизические приборы ИТТФ НАН Украины

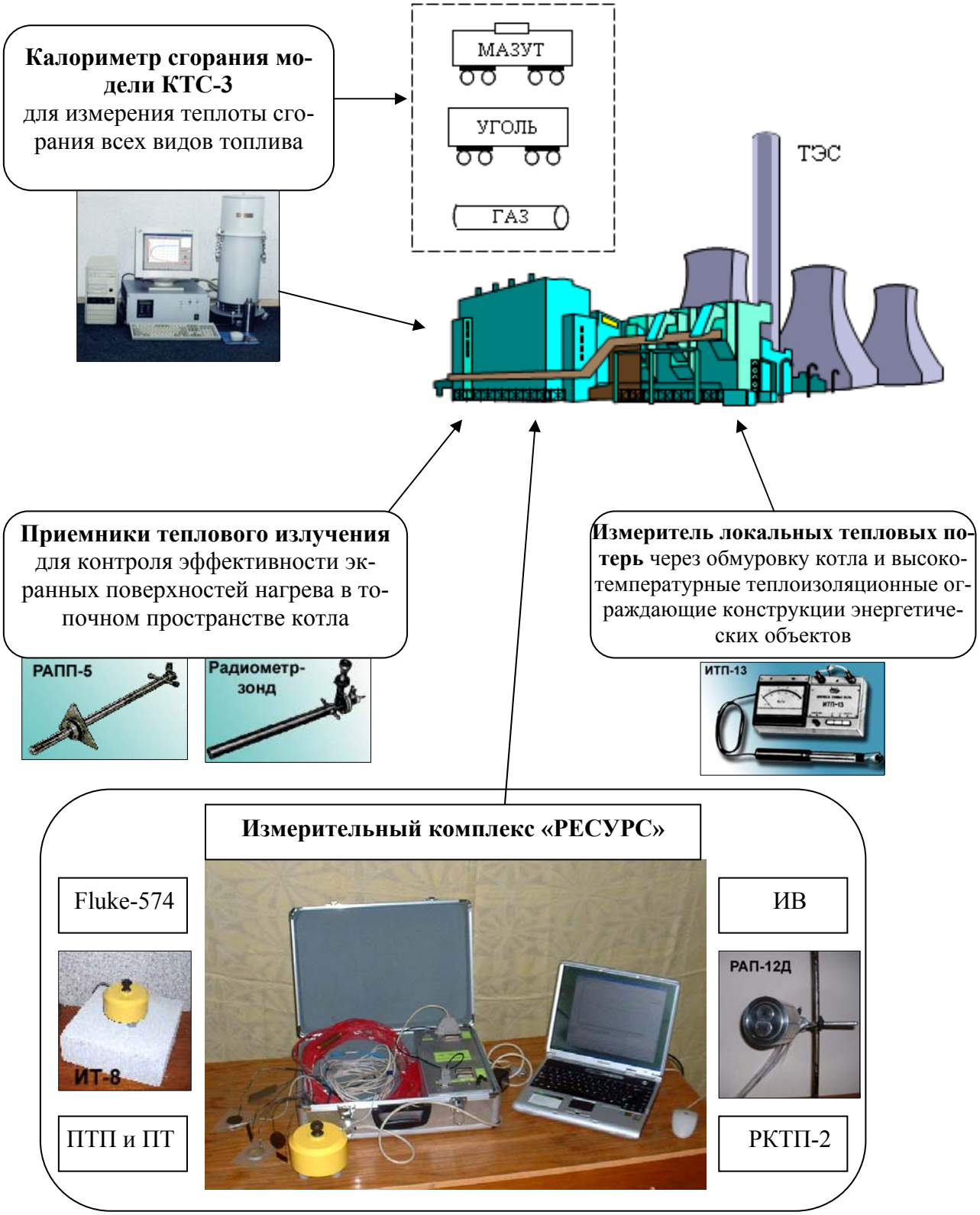
Исходя из сферы применения, эти СИТ классифицированы на исследовательские приборы (поз. 1 – 4) и эксплуатационные (поз. 5 – 7). Исследовательские приборы предназначены для измерения теплового потока, температуры и разности ее значений, теплофизических характеристик, теплотехнических параметров и различных тепловых эффектов в научных исследованиях. Приборы по позициям 5 – 7 относятся к эксплуатационным, предназначенным для получения информации, необходимой для повышения эффективности работы генерирующих и транспортирующих теплоту предприятий и уменьшения теплопотерь на теплопотребляющих объектах теплоэнергетики (промышленных и коммунальных) и стройиндустрии. Детальная информация о наиболее востребованных в настоящее время теплометрических приборах и комплексах приведена ниже.

А – приборы Института для контроля эффективности производства теплоты представлены на рис. 2. К этим средствам измерения относятся приборы, созданные для контроля качества топлива и параметров процесса его сжигания. Поскольку эффективность работы котлоагрегата существенно зависит от качества топлива, входной контроль его теплоты сгорания традиционно является обязательным на предприятиях, потребляющих большие количества топлива: ТЭС, ТЭЦ, промышленные и отопительные котельные. Именно для этого предназначен бомбовый кондуктивный калориметр КТС [14…16] (рис. 2), созданный в Институте как альтернативный зарубежным аналогам и традиционному водяному калориметру В-08М, выпускавшемуся в России и Казахстане и которым были оснащены также и предприятия Украины. К настоящему моменту наступило не только физическое, но и моральное старение водяных калориметров.

Основное отличие нового калориметра КТС состоит в том, что он выполнен безводным, а теплоту, выделяющуюся при сжигании пробы топлива, измеряют при помощи термоэлектрического ПТП, выполненного в виде цилиндрической оболочки, внутрь которой помещают калориметрическую бомбу с пробой топлива. Достоинствами таких калориметров являются универсальность относительно вида топлива, автоматизация процессов измерения и обработки результатов, компактность конструкции, бесшумность работы и удобство обслуживания. Кроме того, исключена необходимость использования дистиллированной воды, ее точного дозирования и взвешивания и обеспечения стабильных температурно-влажностных условий в лабораторном помещении. Калориметр может работать как автономно, так и в комплекте с персональным компьютером (далее – ПК) с соответствующим программным обеспечением.

Результаты измерения обрабатывают путем интегрирования сигнала ПТП от момента поджога до наступления стационарного теплового состояния. Длительность подготовительного этапа – порядка 1,5 часов, а интегрирования – 0,75 часа в модели КТС-3. В модели КТС-4 ожидается общая длительность эксперимента менее 2 часов. Диапазон измерения количества теплоты от 10 кДж до 35 кДж. При выпуске калориметра в качестве рабочего СИТ его аттестуют с использованием аттестованной бензойной кислоты в установленном порядке. Границы допускаемой основной относительной погрешности измерения теплоты сгорания топлива составляют ± 0,2 %.

В связи с необходимостью обеспечивать и контролировать надежность и эффективность работы радиационных экранных поверхностей нагрева в топочном пространстве, измерение плотности потока теплового излучения в топке котла является не менее актуальным. Низкая надежность экранов обусловлена совокупным воздействием длительного перегрева металла, пароводяной коррозии, коррозии со стороны топочных газов и процессами термической усталости. Кроме того, железноокисные отложения на внутренней поверхности труб увеличивают их гидравлическое сопротивление, чем уменьшают эффективность работы поверхности нагрева. Для обеспечения надежности топочных экранов нагрева следует ограничивать максимальные тепловые нагрузки и контролировать их распределения по экранам. Это может быть обеспечено только путем постоянных измерений плотности потока теплового излучения наиболее теплонапряженных участков, для чего в Институте разработано несколько моделей соответствующих СИТ – приемников



ПТП и ПТ – преобразователи для контактных измерений плотности теплового потока и температуры; **Fluke-574** – пирометр для бесконтактного измерения температуры; **ИТ-8** – тепловой блок зондового измерителя коэффициента теплопроводности материалов; **ИВ** – измеритель влажности; **РКТП-2** – устройство для контактного определения коэффициента теплообмена и потока падающего теплового излучения; **РАП-12Д** – радиометр для бесконтактного измерения потока падающего теплового излучения.

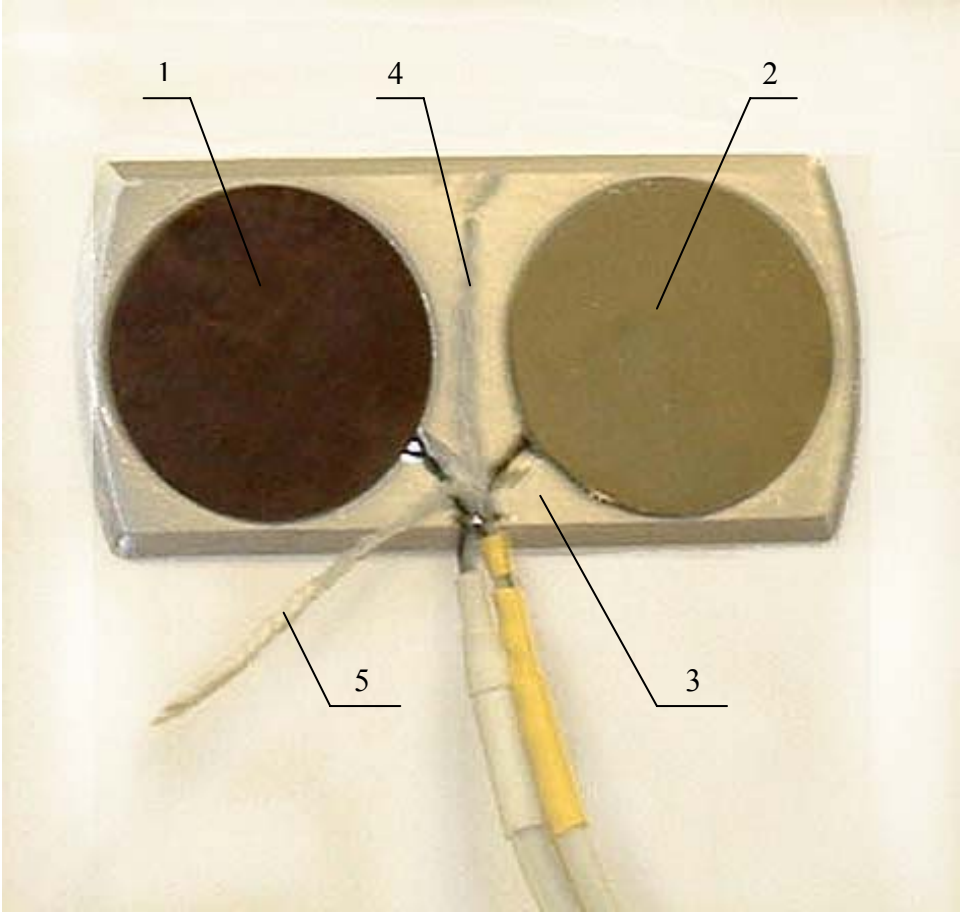
Рис. 2. Приборы для обеспечения эффективности работы теплогенерирующих предприятий

теплового излучения [17, 18]. Приемники применяют как стационарно установленные, например, приемник РАПП-5, так и перемещаемые в топочном пространстве, например, радиометр-зонд. Приемник РАПП-5 предназначен для измерения плотности интегрального потока теплового излучения в диапазоне значений от 50 кВт/м^2 до 800 кВт/м^2 в комплекте с автоматизированной системой управления тепловыми режимами. Радиометр-зонд применяют при плотности потока теплового излучения от 0,1 кВт/м^2 до $2 \cdot 10^3$ кВт/м^2 в агрегатах с нормальными условиями и в вакуумных печах. Оперативный сбор, обработка и представление измерительной информации позволяют оценить реальную ситуацию в топке и своевременно произвести корректное вмешательство в управление котлом.

Контроль теплового состояния теплогенерирующих объектов предусматривает также своевременное определение утечек теплоты через их теплоизоляционные ОК. Для определения локальных теплопотерь через обмуровку котла разработан малогабаритный аналоговый прибор ИТП-13 (см. рис.2) [19], основным элементом которого является ПТП с повышенной термостойкостью [6, 13]. Прибор предназначен для исследования теплообмена высокотемпературных поверхностей с окружающей средой. Он позволяет по измеренным значениям плотности теплового потока на наружной поверхности стенки оценивать теплозащитные качества обмуровки котла или печи и предотвращать аварийные ситуации, возможные в случае прогорания стенки. Из современных цифровых приборов серии ИТП для оперативного контроля теплопотерь через изоляцию энергетического оборудования тепловых электростанций применяют приборы ИТП-22К и ИТП-23М [13].

Долгосрочность тепловых процессов, значительные размеры поверхностей большинства энергетического оборудования и неравномерность распределения теплопотерь по поверхности объекта требуют применения для их обследования большого количества первичных преобразователей (ПТП и ПТ) и многоканальной измерительно-регистрирующей системы с возможностью присоединения к ней также преобразователей других физических величин, например, теплофизических характеристик материалов, предназначенных для использования при ремонтно-восстановительных работах. Для решения этих задач в Институте разработан измерительный комплекс (далее – ИК) «Ресурс» (рис.2) [20]. Основными составными частями ИК «Ресурс» являются электронный блок и ПК с соответствующим программным обеспечением. Комплекс, оснащенный контактными ПТП и ПТ и измерителем влажности воздуха, позволяет определить средние по поверхности объекта значения теплопотерь. Весь комплект размещен в переносном кейсе.

При необходимости оценивать составляющие теплообмена на поверхности контролируемого объекта (конвективную и радиационные – потоки падающего и собственного излучения) применяют дополнительно вводимые в состав ИК «Ресурс» специальное малогабаритное теплометрическое устройство РКТП-2 и приемник теплового излучения РАП-12Д. Устройство РКТП-2, внешний вид которого приведен на рис. 3, представляет собой плоскую конструкцию с габаритами (40×100×4) мм, содержащую два ПТП, установленных на общей изотермической подложке. Свободные поверхности обоих ПТП имеют контрастные степени черноты, диапазон значений которых составляет от 0,85 до 0,90 для «черного» и от 0,02 до 0,25 для «белого» ПТП. Кроме того, устройство снабжено термопарами для измерения температуры подложки и прилегающего воздуха. Измерительная информация от устройства РКТП-2 через электронный блок поступает в ПК для дальнейшей обработки по соответствующей программе [21, 22]. Устройство позволяет проводить контактные измерения значений коэффициента теплообмена и плотности радиационного теплового потока, однако измерения осуществляются локально, что является недостатком этого устройства. Переустановка устройства в новую точку поверхности объекта требует затрат времени на перемонтаж и стабилизацию теплового режима объекта и самого устройства.



1 – ПТП с «черной» тепловоспринимающей пластинкой; 2 – ПТП с «белой» тепловоспринимающей пластинкой; 3 – подложка – температуровыравнивающая пластина; 4 – термопара для измерения температуры поверхности ограждающей конструкции; 5 – термопара для измерения температуры воздуха.

Рис. 3. Внешний вид теплометрического устройства РКТП-2

Наиболее продуктивными являются бесконтактные измерения плотности потока падающего теплового излучения радиометром РАП-12Д [23]. Прибор является абсолютным полостным приемником полусферического теплового излучения и построен по дифференциальной схеме на базе термоэлектрических ПТП [6]. Для бесконтактных измерений температуры в состав ИК «Ресурс» вводят стандартный пирометр, например, Fluke-574.

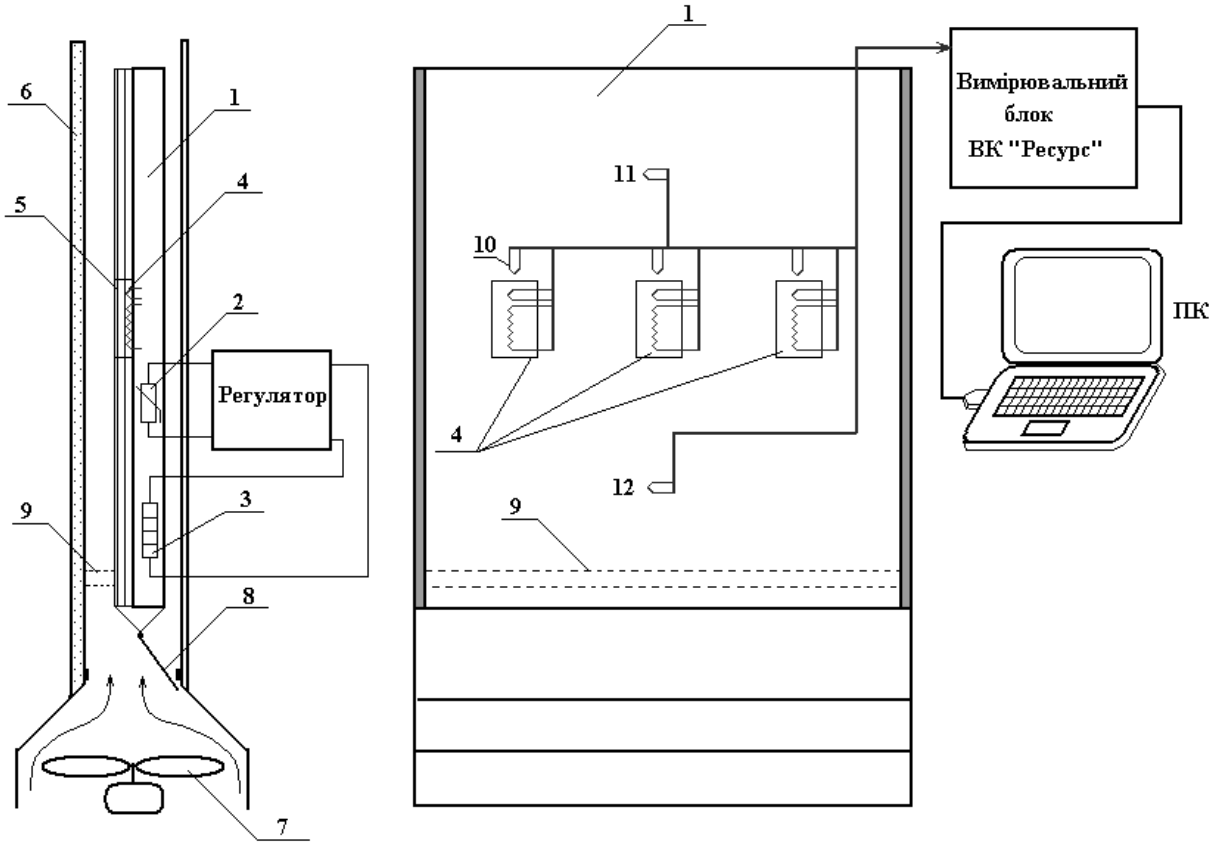
ИК «Ресурс» и методика, применяемые для обследования теплового состояния водогрейных и паровых котлов и вспомогательного энергетического оборудования (теплообменники, деаэраторы, трубопроводы и др.), позволяют определять места повреждений теплоизоляции, обмуровки и прочее, тем самым предупреждая аварийные ситуации, прогнозировать дальнейший ресурс работы элементов оборудования, а также принимать ответственное решение относительно сроков и вида ремонтно-восстановительных работ на объекте. Дополнительным основанием для принятия такого решения являются результаты измерений теплоизоляционных характеристик материалов для ремонтно-восстановительных работ, полученные с помощью средств измерения коэффициентов теплопроводности [21, 24]: переносного прибора ИТ-8 для твердых теплоизоляционных материалов в производственных условиях и специализированного лабораторного устройства для красок и покрытий.

В приборе ИТ-8 (рис.2) реализован метод локального теплового воздействия на ограниченную зону плоской поверхности контролируемого материала при дифференциаль-

ном способе измерения разности значений плотности теплового потока и температуры в месте нагрева и невозмущенной зоне. Преимущество этого метода состоит в возможности определения коэффициента теплопроводности на образцах неправильной формы (в том числе и на готовых изделиях), имеющих одну плоскую поверхность, на которую устанавливают тепловой блок прибора, который представляет собой малогабаритную конструкцию цилиндрической или прямоугольной (в модели ИТ-8М) формы. Основными элементами теплового блока прибора являются три зонда, один из которых является рабочим, предназначенным для задания локального нагрева и измерения плотности теплового потока на этом участке поверхности объекта, другой является референтом, измеряющим плотность теплового потока в невозмущенной зоне, а третий – предназначен для определения температуры отнесения полученного коэффициента теплопроводности.

В тепловом блоке размещен также регулятор температуры, предназначенный для поддержания заданного перепада температуры между рабочим зондом и зондом – референтом, и мостовая схема компенсации температуры свободного спая ПТ поверхности образца. Все измерительные выводы и провода питания сформированы в виде кабеля связи с электронным блоком ИК «Ресурс».

В связи с активным внедрением в качестве энергоэффективных таких новых материалов, как тонкие покрытия, краски и прочее, которые имеют согласно рекламе очень низкие коэффициенты теплопроводности и поглощения, в Институте разработано специализированное устройство [25] для их определения с помощью ИК «Ресурс» (рис. 4).



1 – плита из дюралюминия; 2 – термометр сопротивления; 3 – нагреватель; 4 – три ПТП со встроенными ПТ; 5 – контролируемое покрытие; 6 – экран; 7 – вентилятор; 8 – заслонка; 9 – турбулизирующая решетка; 10-12 – термоэлектрические преобразователи температуры.

Рис. 4. Функционально-конструктивная схема устройства для контроля теплозащитных свойств красок и тонких покрытий

Конструктивной основой устройства (рис.4.) является плита 1 из дюралюминия, в которую встроены термометр сопротивления 2 и нагреватель 3. Вместе с регулятором они образуют систему регулирования температуры плиты, которую предварительно задают равной температуре объекта, для которого предназначено покрытие. На рабочей поверхности плиты 1 размещены три ПТП с вмонтированными термопарами 4. На поверхность одного из ПТП наносят контролируемое покрытие 5, другой оставляют свободным для контроля теплообмена на незащищенной поверхности, а на третий наносят покрытие с известными свойствами для сравнения с контролируемым. Напротив рабочей поверхности плиты установлен экран 6 с заданной степенью черноты его поверхности (из диапазона от 0,1 до 0,9) для имитации различных условий теплообмена. При исследовании возможностей использования покрытия для защиты от внешнего теплового излучения (например, от Солнца), в качестве экрана используют тонкую полиэтиленовую пленку с широким спектром пропускания. Экран 6 и рабочая поверхность плиты 1 создают плоский канал, в котором для воспроизведения конвективного теплообмена с помощью вентилятора 7 продувают воздух. При необходимости, с помощью специальной заслонки 8 часть воздуха от вентилятора направляют на тыльную сторону плиты 1 для ее охлаждения. Для пространственного выравнивания коэффициента конвективного теплообмена в канале применяют турбулизирующие решетки 9. Устройство позволяет сравнивать интегральные теплозащитные свойства различных тонких материалов, а также оценивать их тепловое сопротивление и поглощающую способность. Это устройство было применено для исследования красок, которые в последние годы рекламируют как "теплоизолирующие" и "энергосберегающие". При этом были определены интегральные коэффициенты поглощения и степени черноты покрытий при различных значениях температуры излучателя и при воздействии прямого солнечного излучения, т.е. при различном спектральном распределении теплового излучения, а также коэффициент теплопроводности слоя покрытия при значениях температуры, близких к комнатной.

Установлено, что коэффициент поглощения испытанных красок для солнечного излучения действительно достаточно мал. Так, для двухмиллиметрового слоя краски "Superthermo" коэффициент поглощения составляет 0,04…0,05. Однако для температуры от комнатного значения до нескольких сотен градусов интегральный полусферический коэффициент поглощения составляет 0,8…0,9, т. е. покрытие поглощает большую часть длинноволнового инфракрасного спектра. Соответственно, покрытие имеет такие же значения степени черноты и, следовательно, тепловым излучением отдается 80…90 % энергии.

Измеренные значения коэффициента теплопроводности для исследованных красок и покрытий лежат в диапазоне (0,05 – 0,09) Вт/(м·К), т.е. соответствуют теплопроводности обычных теплоизоляционных материалов и не противоречат расчетным данным для пористой акриловой смолы.

Таким образом, предложенные краски могут защитить лишь от теплового солнечного излучения и эффективны для нанесения на оборудование, которое нужно защитить от перегрева: космические аппараты, газгольдеры, крыши зданий в южных регионах и т.д. В этом смысле краски действительно являются «энергоэффективными», так как позволяют экономить энергию на охлаждение или кондиционирование этих объектов. Вследствие того, что краски имеют низкую тепловую активность (тепловую восприимчивость), они могут быть использованы для защиты персонала от ожогов при кратковременных прикосновениях к нагретым элементам оборудования, которые нельзя покрыть слоем обычной теплоизоляции (например, элементам управления задвижек, вентилей на трубопроводах и прочее), однако при этом рассмотренные покрытия совершенно не могут заменить традиционную тепловую изоляцию тех объектов, где нужно защититься от потерь теплоты — теплотрасс, фасадов зданий, технологического оборудования, имеющего температуру поверхности до нескольких сотен градусов.

Б – аппаратура Института для контроля эффективности транспортирования теплоты по теплотрассам представлена на рис. 5. Известные методы и СИТ для контроля состояния теплотрасс не в полной мере соответствуют задачам точного определения мест повреждения теплопровода и разрушения его тепловой изоляции. В связи с этим в Институте разработан ряд соответствующих приборов и измерительных комплексов. Так для неразрушающего теплового контроля подземных теплотрасс предназначены переносные приборы серии ТИДиТ (рис.5), являющиеся приборами индикаторного типа, применяемые для выявления поврежденных участков подземных трубопроводов [26].

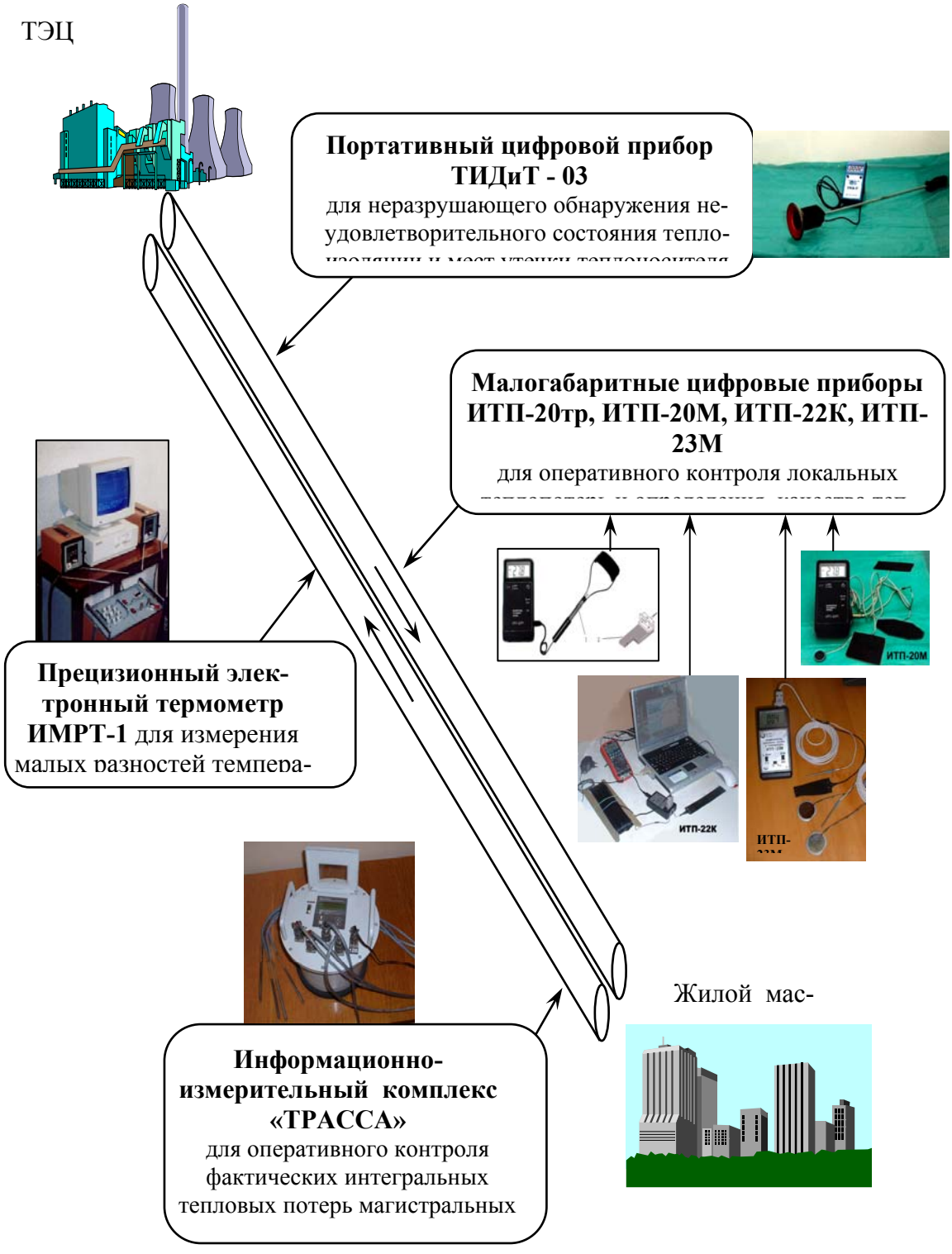


Рис. 5. Приборы и измерительные комплексы для контроля эффективности передачи теплоты по теплотрассе

При этом измеряют поверхностные распределения плотности потока теплового излучения над прокладкой обследуемого участка с последующим построением соответствующей эпюры над осью теплотрассы и сравнением с эпюрой, рассчитанной по справочным данным для конкретного вида прокладки. Анализ полученных эпюр позволяет обнаруживать места утечек теплоносителя и участки поврежденной теплоизоляции с погрешностью ± 1 м. Характерный вид эпюр показан на рис.6.



1 – эпюра по экспериментальным данным
2 – расчетная эпюра по справочным данным
Рис. 6. Распределение плотности потока теплового излучения вдоль теплотрассы

Контроль локальных теплопотерь через теплоизоляцию теплопроводов осуществляют с применением малогабаритных переносных приборов – измерителей теплового потока серии ИТП (рис. 4), которые изначально были созданы для измерения теплового потока через теплоизоляцию энергетического и технологического оборудования и состояли из одного ПТП, выполненного в форме диска диаметром 27 мм и соединенного с измерительно-показывающим стрелочным устройством [27]. В настоящее время стрелочные приборы заменены цифровыми [13, 19, 28] и предусмотрена возможность подключения к прибору нескольких ПТП, которые могут быть как идентичными, там и различными.

Прибор модели ИТП-20тр (рис. 5) применяют при контроле теплопотерь через теплоизоляцию труб различного диаметра, проложенных в проходных каналах и над землей. При этом ПТП в гибком исполнении крепят в специальном держателе пружинного типа, позволяющем плотно прижимать его к криволинейной поверхности трубопровода с внешней стороны изоляционного покрытия. ПТП в жестком исполнении имеет вид пластины удлиненной прямоугольной формы с разъемом на торце. Этот ПТП устанавливают на криволинейной поверхности вдоль образующей поверхности трубопровода под слой верхнего покрытия.

Прибор модели ИТП-20М позволяет измерять не только плотность теплового потока, но и температуру контролируемой поверхности и (или) окружающего воздуха и рассчитать не только локальные теплопотери, но и тепловое сопротивление теплопередаче через стенку от теплоносителя в окружающую среду.

Прибор ИТП -23М, предназначенный для прямого измерения поверхностной плотности теплового потока, температуры поверхности и воздуха, применяют для оперативно-

го контроля теплопотерь через изоляцию энергетического оборудования тепловых электростанций, в том числе трубопроводов горячей воды и нагревателей турбоустановок (цилиндров, подогревателей, деаэраторов и др.), а также через обмуровку котлоагрегатов. Прибор оснащен двумя ПТП со встроенными ПТ для измерения температуры воздуха. Один из ПТП выполнен гибким, а второй – жестким. Для крепления жесткого ПТП предусмотрен телескопический жезл, а гибкий ПТП закрепляют на трубопроводе с помощью затягивающих шнуров, которые пропущены через крепежные отверстия.

Прибор модели ИТП-22К, оснащаемый до пяти ПТП с разной чувствительностью. Измерительное устройство прибора выполнено на базе мультиметра модели UT 60 E, имеющего устройство вывода информации на после-довательный интерфейс RS-232C для подключения к ПК с помощью соединительного кабеля с разъемными элементами на обоих концах.

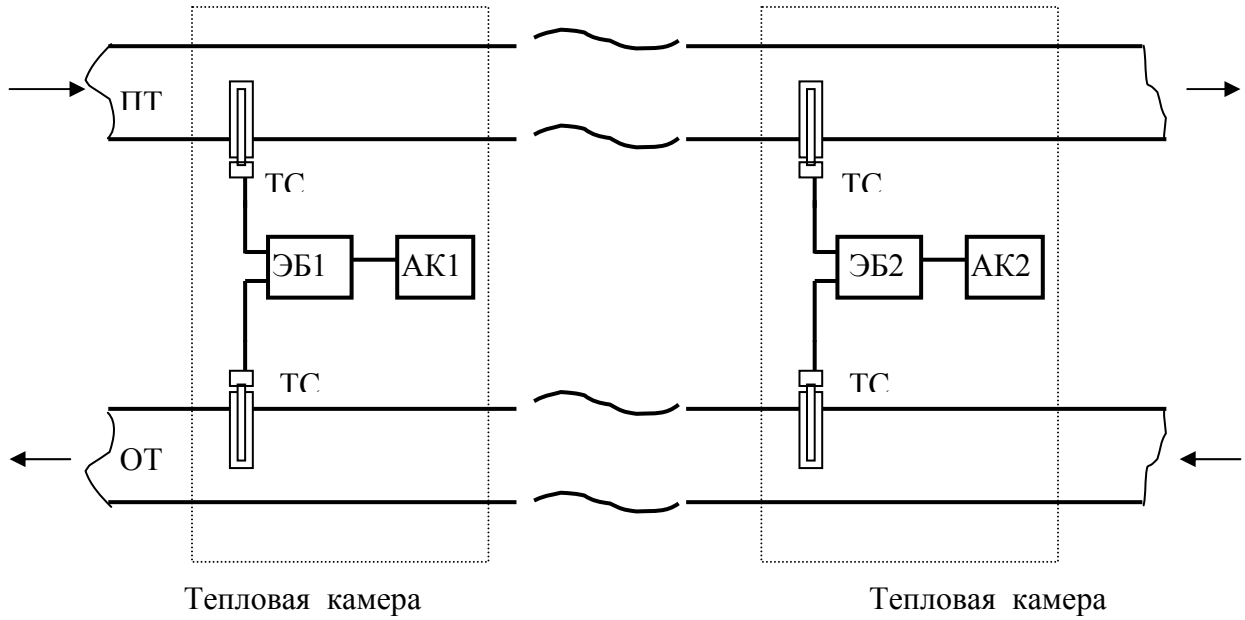
При существующих преимуществах этих портативных СИТ их недостаток в том, что приборы серии ИТП дают информацию лишь о локальных теплопотерях.

Определение интегральных тепловых потерь через изоляцию трубопроводов на протяженных участках теплосетей требует решения достаточно сложных задач. На отдельном участке теплотрассы по стандартной методике испытаний с целью контроля интегральных значений теплопотерь от него отключают потребителей, закольцовывают и задают специальный режим изменения температуры теплоносителя. Такие испытания являются трудоемкими и дорогостоящими, поэтому их часто избегают, проводя текущие ремонты лишь в случае аварий. Задача усложнена тем, что на магистральных участках теплотрасс перепад значений температуры теплоносителя в начале и конце участка трубопровода длиной до нескольких километров в эксплуатационном режиме составляет несколько десятых или даже сотых долей кельвина.

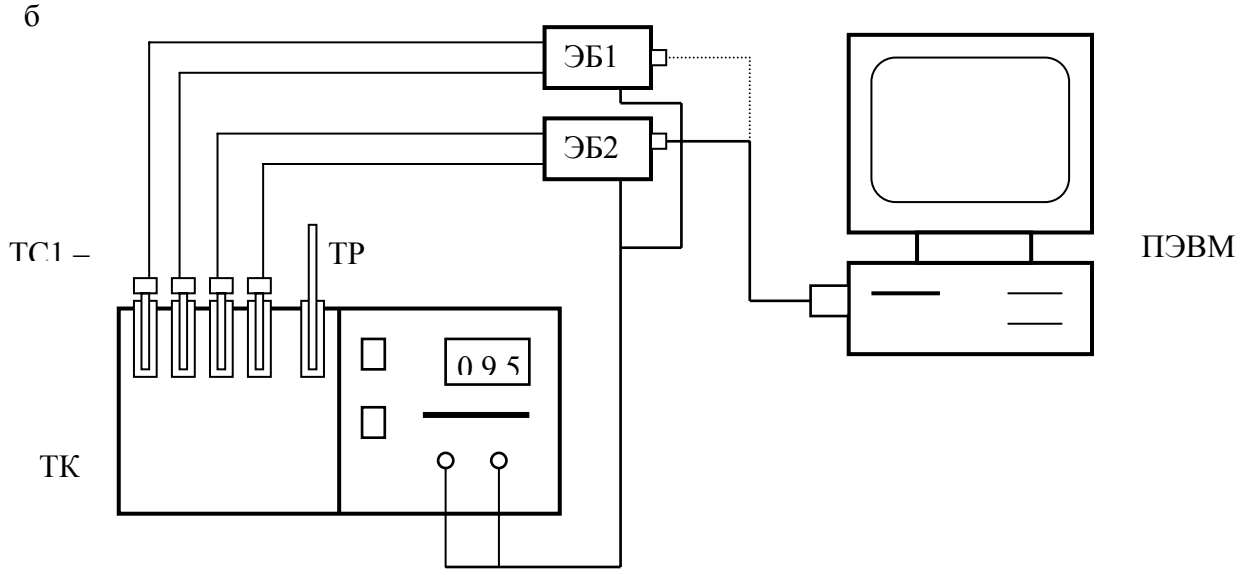
Теоретически мощность интегральных теплопотерь на отдельном участке теплотрассы может быть рассчитана как отношение разности полных энергий теплоносителя, прошедшего во время измерений начало и конец контролируемого участка, к продолжительности измерений. При этом на практике переменной величиной является не только температура воды в начале и конце участка, но и объемный расход, вследствие чего не совпадает продолжительность прохождения участка теплотрассы элементарными объемами воды, поступившими на участок, соответственно, в начальный и конечный моменты измерения. Таким образом, для точного определения мощности теплопотерь необходимо проводить измерение не только значений температуры, но и расходов теплоносителя в начале и конце участка и определять время прохождения участка теплоносителем. Достоверно определить теплопотери можно только в случае прецизионного измерения температуры, а сами измерения необходимо выполнять на протяжении нескольких суток. Для решения этой проблемы в Институте разработаны методика и измерительная система ИМРТ-1, представляющая собой прецизионный электронный термометр, предназначенный для прецизионного измерения малых значений разности температуры теплоносителя в начале и конце прямого и обратного трубопроводов [29], возникающей вследствие неизбежных теплопотерь через их поверхность вдоль теплопровода. В состав ИМРТ-1 (рис. 5) входят два идентичных измерительных устройства, два аккумулятора, калибровочный термостат с набором образцовых ртутных термометров и ПК с определенным программным обеспечением. Каждое измерительное устройство содержит специализированный электронный блок и два идентичных термометра сопротивления (далее – ТС). Диапазон значений рабочей температуры – от 0 оС до 130оС при разрешающей способности на уровне 0,004 К. Схема размещения и соединения элементов ИМРТ-1 представлена на рис. 7.

Специальный медный ТС с сопротивлением 1000 Ом при температуре 0 °С, выполненный в виде тонкостенной трубки из нержавеющий стали диаметром 6,2 мм и длиной 240 мм в соответствии с глубиной гильзы, в которые устанавливают ТС при эксплуатации, позволяет измерять температуру теплоносителя в трубопроводе с погрешностью 0,01 К.

а



б



ПТ,ОТ – прямой и обратный трубопроводы, соответственно; ТС1…ТС4 – рабочие термометры сопротивления; ТР – образцовый ртутный термометр; ЭБ1, ЭБ2 - электронные блоки; АК1, АК2 – аккумуляторы, ТК – термостат калибровочный, ПЭВМ – персональная ЭВМ типа IBM PC.

Рис. 7. Схемы размещения и соединения элементов аппаратуры ИМРТ-1:
а – на участке теплотрассы, б – в лабораторных условиях.

Микропроцессорный электронный блок обеспечивает измерение и обработку сигналов ТС, индикацию и запоминание температуры в энергонезависимой флеш-памяти. Объем памяти позволяет сохранять данные об измеренных значениях в течение семи суток с периодичностью 30 с. Компенсацию нелинейности функции преобразования ТС, пересчет значений сопротивления чувствительного элемента в значения температуры осуществляет микропроцессорное устройство с помощью аппроксимирующего полинома третьей степени, коэффициенты которого определяют экспериментально для каждого ТС при настройке прибора. Встроенный таймер с автономным батарейным питанием позволяет осуществлять привязку проведенных измерений к текущему времени. Электронный блок имеет конструкцию, обеспечивающую защиту от пыли и капель воды. Калибровочный сухой термостат применяют для сличения чувствительных элементов ТС с рабочим эталоном после проведения каждого испытания и определения поправок к их показаниям.

Программное обеспечение, которое поставляется с системой ИМРТ-1, позволяет перезаписывать накопленные в измерительном устройстве данные на жесткий диск, вычислять средние значения температуры за любой заданный оператором промежуток времени, рассчитывать поправки по результатам сличения термометров с эталонным ртутным термометром и вносить их в результаты измерений.

При проведении испытаний измерительные устройства размещают в тепловых камерах или павильонах теплотрассы на концах контролируемого участка, а ТС устанавливают в штатные трубки- гильзы, вваренные в поверхности подающего и обратного трубопроводов (рис. 7), включают электронные блоки, обрабатывающие сигналы ТС, индицируют результаты измерений и накапливают информацию для последующей передачи в ПК.

Опыт, полученный при эксплуатации измерительной системы ИМРТ-1, позволил разработать новый измерительный комплекс – "ТРАССА" (рис. 4) [21], который также содержит два измерительных устройства, сухой калибровочный термостат для сопоставления ТС и программное обеспечение для обработки информации на ПК. Каждое измерительное устройство имеет по четыре идентичных ТС и вторичный электронный прибор.

Проведенные натурные испытания ИК "ТРАССА" на теплотрассах г. Киева показали эффективность его применения для измерения теплопотерь с разрешающей способностью на уровне 0,001 К и контроля состояния трубопроводов, работающих в эксплуатационных режимах, то есть без отключения потребителей.

Новый измерительный комплекс "ТРАССА" является универсальным, он может применяться также для контроля эффективности теплообменных аппаратов, в калориметрических измерениях и других исследованиях, предполагающих продолжительные и прецизионные измерения температуры.

В - приборы для контроля эффективности использования теплоты потребителем, представленные на рис. 8, особенно актуальны в связи с тем, что на отопление и вентиляцию жилых домов и производственных помещений тратится до 40 % теплоэнергетических ресурсов страны, а за счет потерь через ОК тратится от 30% до 50 % энергии. Это - миллионы тонн условного топлива, а в денежном исчислении – миллиарды, которые буквально выбрасываются на улицу.

Теплометрические приборы нового поколения и измерительные комплексы, представленные на рис. 8, классифицированы по типу испытаний, при которых их применяют. Приборы для натурных испытаний строительных ОК, как правило, выполнены на базе ПТП, учитывающих особенности контролируемых строительных объектов. В частности, это $ПТП_{стр}$, геометрические размеры которых соответствуют изделию, на поверхность которого их устанавливают, например, $ПТП_{стр}$ имеет размеры (110×110×2,5) мм – для испытания фрагмента кирпичной (или иной) стенки, (40×80×2) мм – оконного стекла, (20×80×2) мм – оконной рамы и (12×80×2) мм – рамной обвязки.

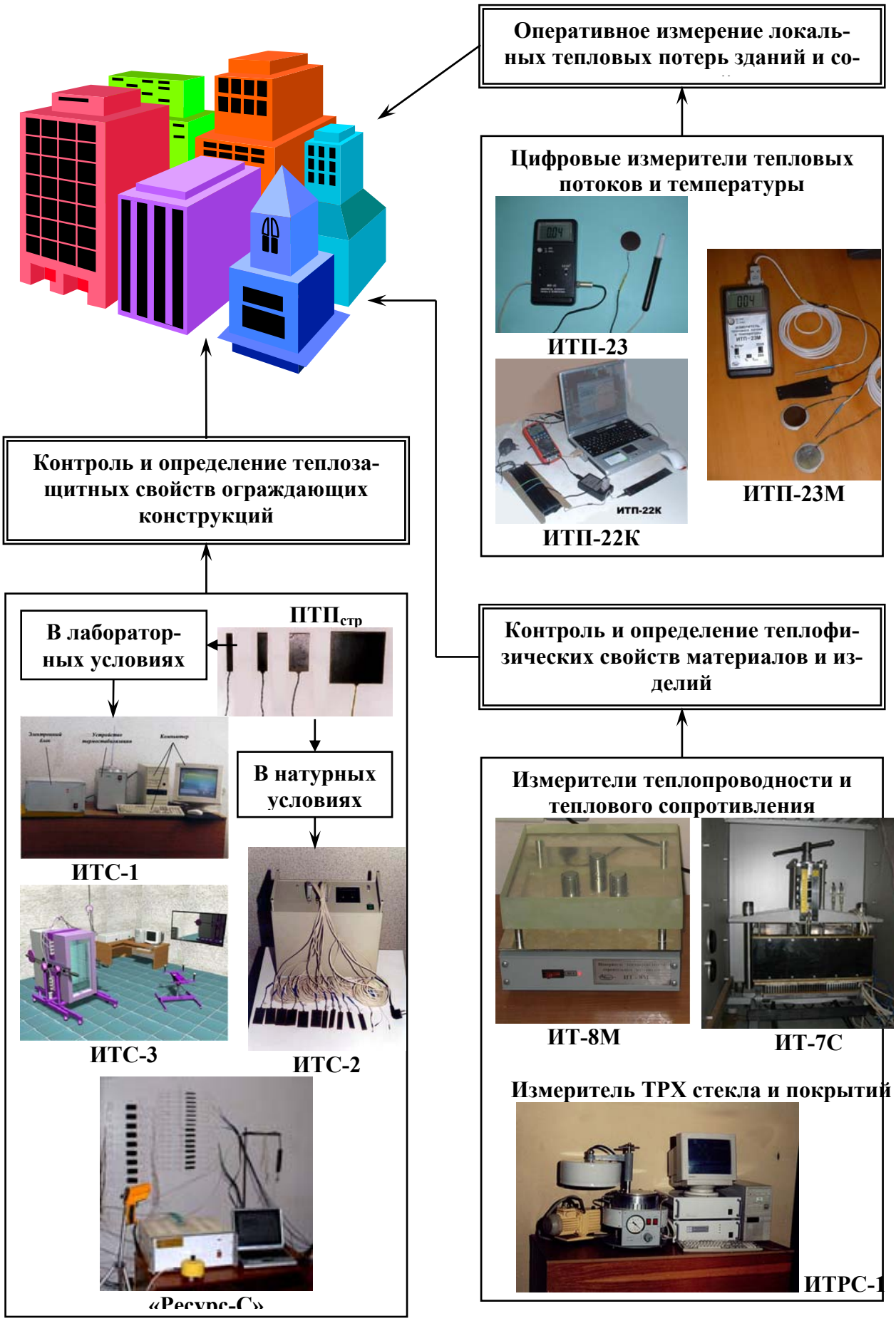


Рис. 8. Аппаратура для контроля эффективности потребления теплоты

Контроль теплозащитных качеств ОК осуществляют путем либо оперативного измерения локальных тепловых потерь в сооружениях и зданиях, либо определения теплового сопротивления их элементов или фрагментов в натурных или лабораторных условиях с применением современных СИТ типа ИТП, ИТС или ИК «Ресурс-С».

Локальные тепловые потери определяют с помощью нескольких моделей цифрового измерительного прибора ИТП [28]: ИТП-22К, ИТП-23, ИТП-23М, которые, как правило, оснащены ПТП, выполненными с учетом не только уровня теплового потока (или его плотности), но и требований к условиям применения на различных объектах. К преимуществам этих приборов относятся экспрессность измерений в производственных и полевых условиях, компактность конструкций, удобство обслуживания, автономное электропитание.

Измерительные комплексы серии ИТС, являющиеся более универсальными и компьютеризированными по сравнению с приборами серии ИТП, предназначены для сертификации, энергоаудита и определения теплового сопротивления и теплопотерь ОК зданий и сооружений согласно межгосударственным стандартам ГОСТ 26254 и ГОСТ 26602.1 [30, 31]. От приборов ИТП они отличаются возможностью проведения измерений одновременно во многих точках и автоматизацией процессов измерения, обработки и документирования данных.

Измерительный комплекс ИТС-1 (рис. 8), разработанный на базе информационно-измерительного устройства ИИУ-1 [8], предназначен для автоматического измерения сопротивления теплопередаче строительных ОК в стационарных условиях климатической камеры. Комплекс реализует метод измерения сопротивления теплопередаче ОК (например, окна, двери, фрагмента стены, потолка, пола), установленной в климатической камере при постоянном перепаде температуры воздуха по обе стороны от испытываемой конструкции в стационарных условиях теплопередачи. Метод состоит в измерении температуры обеих поверхностей конструкции и плотности теплового потока через нее одновременно в нескольких характерных точках объекта согласно [31, 32], а также температуры воздуха в теплом и холодном отсеках климатической камеры и последующем вычислении значений теплового сопротивления конструкции и приведенного теплового сопротивления теплопередаче по известным формулам.

Комплекс ИТС-1, укомплектованный первичными ПТП (до 30 шт.) и ПТ (до 100 шт.), как правило, термопарами, содержит также электронной блок, устройство термостабилизации свободных спаев термопар и ПК с соответствующим программным обеспечением и позволяет измерять тепловой поток с плотностью от 10 Вт/м^2 до 500 Вт/м^2 при температуре от минус 30 °С до 50 °С с погрешностью измерения теплового потока ± 5%.

Измерительный комплекс ИТС-2 (рис. 8), предназначен для аналогичных работ в натурных условиях. Его основные технические характеристики совпадают с характеристиками комплекса ИТС-1.

Применительно к тепловым испытаниям строительных ОК в натурных условиях более современным является компьютеризированный комплекс «РЕСУРС-С», аналогичный комплексу «РЕСУРС», но отличающийся тем, что в его состав входят комплекты первичных ПТПстр и термопары (как для измерения температуры поверхности, так и воздуха) в количествах, определенных соответствующими нормативными документами на теплотехнические испытания строительных ОК. Этот комплекс в зависимости от поставленной задачи измерения может иметь от 32 до 96 измерительных каналов. Нашел применение в различных строительных исследованиях и сертификационных лабораториях.

Сопротивление теплопередаче стеклопакета обычно определяют экспериментально в крупногабаритных стандартных и достаточно дорогих климатических камерах, где испытывают и другие виды строительных конструкций. В Институте для аналогичных испытаний (исследовательских, контрольных и сертификационных) стеклопакетов с целью измерения их теплового сопротивления согласно [31] создан испытательно-измерительный комплекс ИТС-3 [33] (рис. 8). Он представляет собой малогабаритную пе-

редвижную климатическую камеру, оснащенную комплектом ПТП, термопарами и измерителем влажности; средствами задания и регулирования параметров тепловых режимов; устройствами, обеспечивающими термостатирование свободных спаев термопар, сбор и обработку измерительной информации и передачу ее в ПК для дальнейшей обработки по соответствующей программе, а также сервисный стол, на который укладывают исследуемый стеклопакет и с его помощью устанавливают стеклопакет в модуль-держатель образца. В комплексе предусмотрена возможность задания и поддержания условий теплообмена с холодной стороны при значении коэффициента теплообмена на уровне, нормированном ГОСТ 26602.1 [31]. Передвижная климатическая камера состоит из трех модулей: холодного отсека, выполненного на базе морозильной камеры фирмы Wirpool для создания условий, соответствующих зимней погоде, теплого отсека, в котором обеспечивают температурно-влажностные условия, соответствующие отапливаемому помещению, и модуля-держателя стеклопакета, устанавливаемого между ними.

Для проведения испытаний ПТП размещают на поверхностях стеклопакета: пять – с холодной стороны и восемь - с теплой. При необходимости исследовать краевые зоны стеклопакета ПТП устанавливают лишь с теплой стороны. В этих зонах распределение теплового потока существенно неравномерно, и ширина этих зон в зависимости от конструкции стеклопакета может изменяться. Поэтому целесообразно применять для таких исследований многосекционные ПТП со встроенными ПТ. Они позволяют получить распределение значений теплового потока и температуры в зоне неравномерности и рассчитать их средние значения. В комплексе обеспечены диапазоны измерения значений теплового сопротивления от 0,1 $м^2$·К/Вт до 1,4 $м^2$·К/Вт, температуры – от минус 20 °С до 30 °С. Количество точек одновременного измерения поверхностной плотности теплового потока 12, а температуры – 28. Габаритные размеры комплекса в сборе (без сервисного стола) (1,9х1,9х1,25) м. Общая площадь, необходимая для эксплуатации комплекса, не более 25 $м^2$. ИТС-3 обеспечивает высокую точность определения теплового сопротивления стеклопакетов и значительную экономию электроэнергии и времени по сравнению с испытаниями в стационарной климатической камере. Комплекс ИТС-3 создан впервые, аналогов не выявлено.

Теплозащитные характеристики стеклопакетов зависят не только от их конструкции, но и от качества выполнения основных технологических операций, таких как нанесение энергоэффективного покрытия на стекло, заполнение сухим газом с низкой теплопроводностью и герметизация. Поэтому измерение фактического теплового сопротивления стеклопакета может рассматриваться как способ контроля всего технологического процесса изготовления стеклопакетов, который целесообразно проводить регулярно в процессе производства на отобранных образцах.

В Институте также созданы приборы для контроля и определения теплофизических свойств материалов, теплоизоляционных и строительных, которые используют при строительстве или ремонте и восстановлении ОК [13] (рис. 8). Для натурных испытаний применим описанный выше прибор ИТ-8 (или ИТ-8М), а для лабораторных испытаний твердых и сыпучих строительных материалов и материалов, предназначенных для тепловой изоляции промышленного оборудования и ОК, предназначена установка ИТ-7С. Испытания проводят на образце с эффективным поперечным размером не меньше 250 мм и толщиной, которая удовлетворяет условию: $(D_{обр}/h_{обр}) \geq 5$. Измерения реализуют в стационарном тепловом режиме методом пластины, нормированным ГОСТ 7076 [34], гармонизированным с международным стандартом ISO 8301 [35].

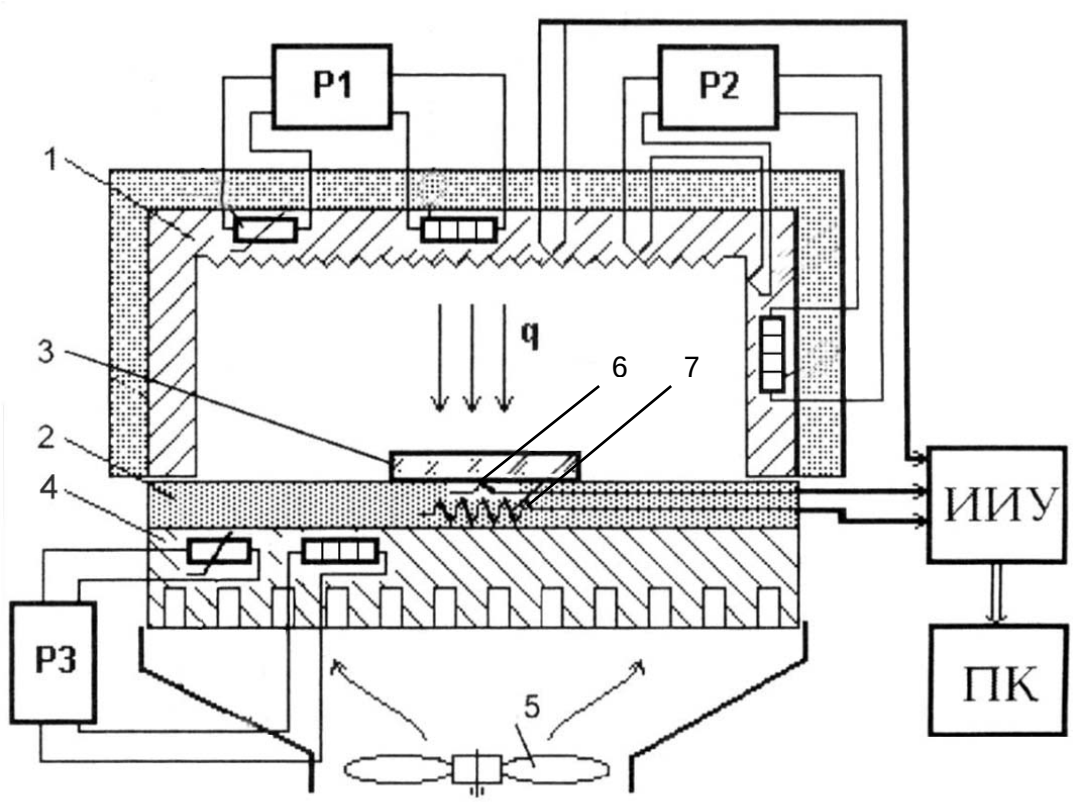
Установка состоит из теплового блока для размещения исследуемого образца, задания условий эксперимента и получения первичной измерительной информации, и электронного блока, обеспечивающего автоматизированное регулирование тепловых режимов, сбор и обработку сигналов первичных преобразователей и передачу результатов в ПК. Диапазон измерения коэффициента теплопроводности от 0,02 до 3,0 Вт/(м·К) при рабочей температуре от минус 40 °С до 135 °С с границами допускаемой основной относительной

погрешности ± 3 %, что оказалось возможным благодаря разработанной методике метрологической аттестации абсолютным методом без использования образцовых мер (рабочих эталонов) теплопроводности [36, 37].

Для исследования интегральных полусферических терморадиационных свойств (ТРС) в Институте создана компьютеризированная установка модели ИТРС-1 [13, 38 – 40], в которой реализован калориметрический метод измерения значений ТРС диффузно и зеркально отражающих поверхностей в длинноволновом участке спектра инфракрасного излучения. Аналогов в Украине и СНГ не выявлено.

Создание такой установки было осуществлено в связи с тем, что информация о ТРС стекла (чистого и с покрытием) и полимерных пленок, которые применяют в светопрозрачных оконных конструкциях, как правило, отсутствует. Эти светопрозрачные материалы обеспечивают высокое значение коэффициента отражения в длинноволновой инфракрасной области спектра при малом значении в видимом диапазоне длин волн. При значениях температуры от 270 до 300 К основная часть энергии радиационного теплообмена приходится на длинноволновую область инфракрасного (ИК) излучения. Имеющиеся приборы для измерений ТРС предназначены, как правило, для работы в видимом и ближнем ИК- диапазоне.

Принцип работы установки ИТРС-1 основан на законах теплообмена излучения в замкнутом пространстве, образованном двумя поверхностями, и измерениях потока теплового излучения. При этом тепловые режимы осуществляют при малых значениях (от 5 до 30 К) разности температуры между источником теплового излучения и поверхностью исследуемого образца. Принципиальная схема установки показана на рис. 9.



1 – источник теплового излучения; 2 – теплометрический блок; 3 – образец исследуемого стекла; 4 – термостат с радиатором; 5 – вентилятор; 6 – преобразователь температуры; 7 – преобразователь теплового потока; Р1, Р2, Р3 – регуляторы; ИИУ – информационно-измерительное устройство; ПК – персональный компьютер

Рис. 9. Функциональная схема установки ИТРС-1.

Тепловой блок содержит источник теплового излучения 1 (далее – ИТИ), теплометрический блок 3, на который с использованием высокотеплопроводной смазки устанавливают образцы исследуемого стекла 2 и ленточные хромель- алюмелевые термопары 6 для измерения температуры нижней поверхности стекла, а также термостат с радиатором 4 и ПТП 7 для измерения плотности теплового потока в центральной зоне исследуемого образца. Необходимые температурные режимы ИТИ и термостата поддерживают с помощью трех регуляторов (Р1, Р2, Р3). Для исключения конвективной составляющей теплообмена в рабочей камере обеспечивают разрежение воздушной среды до остаточного давления 1 мм рт.ст. Термостат 4, предназначенный для термостатирования теплометрического блока, содержит нагреватель, управляемый по сигналу медного термометра сопротивления. Теплоотвод от термостата осуществляют с помощью радиатора, который обдувается встроенным вентилятором 5. Сигналы первичных преобразователей, измеряющих значения температуры излучателя и термостата, а также плотности теплового потока через стекло, с помощью микропроцессорной информационно-измерительной системы превращаются в цифровые коды и передаются через интерфейс в ПК. Разработанное программное обеспечение для ПК позволяет вычислять значения коэффициентов поглощения и отражения по параметрам теплового режима [40].

Установка ИТРС-1 позволяет одновременно исследовать до четырех образцов и кроме абсолютных измерений проводить сравнение образцов стекла между собой. Диапазон измерения интегральных полусферических ТРС от 0,02 до 0,97 с абсолютной погрешностью измерения 0,02. В табл. 1 представлены значения коэффициента излучения (поглощения) нескольких марок стекла и пленок, полученные на ИТРС-1, в сравнении со справочными значениями.

Таблица № 1

Материал	Коэффициент излучения (поглощения)	
	получен на ИТРС-1	справочные данные
Стекло оконное	0,83 – 0,84	0,837
Стекло K-glass	0,23	отсутствуют
Стекло Inplus	0,11 – 0,12	0,10
Серебро напыленное	0,031 – 0,050	0,015÷0,050
Алюминий напыленный	0,040 – 0,086	0,02÷0,10
Медь полированная	0,04	0,02÷0,05
Нитрид титана напыленный	0,41 – 0,44	отсутствуют
Никель напыленный	0,067 – 0,081	0,05÷0,10
Пленка черная самоклеющаяся	0,88 – 0,89	отсутствуют
Пленка “Solis-85”	0,376	то же
Пленка “Solar-guard 35”	0,304	то же
Пленка “Solar-guard 50”	0,349	то же
Пленка “Heat mirror 77”	0,071	то же
Пленка “HPR”	0,045	0,040

Традиционно разработки Института в сфере теплофизического приборостроения завершаются метрологическими испытаниями и аттестациями, как на стадии выпуска приборов, так и их периодических поверок после установленного срока эксплуатации, которые проводятся при участии органов Госстандарта Украины. При этом экспериментальные исследования метрологических характеристик аттестуемых и поверяемых приборов выполняются на стендах, также созданных в Институте. В настоящее время создан первичный эталон Украины для воспроизведения и передачи размера единицы поверхностной плотности теплового потока и оформлены все соответствующие документы, которые находятся на рассмотрении в Госстандарте Украины [10, 12].

Кроме того, в Институте разработаны и внедрены нормативные документы энергосберегающего направления, среди которых утвержденная методика [6] и стандарты: три государственных (ДСТУ), три межгосударственных (ГОСТ) в сфере измерения тепловых величин и 18 ДСТУ, гармонизированных с международными стандартами (ISO и EN) в сфере определения теплофизических и теплообменных характеристик.

Таким образом, в Институте создан ряд приборов для потребностей энергетики, строительной индустрии и теплотехнологий, обеспечивающих общий контроль и снижение теплопотерь, оптимизацию режимов работы энергооборудования, экономию топливных ресурсов, улучшение экологических показателей, экономию валюты за счет отказа от импорта.

Внедрение приборов позволяет получить действительные значения теплопотерь, достоверную информацию о теплозащитных свойствах используемых материалов, а также не поддаваться на некачественную рекламу и снизить долю импорта измерительной техники в страну.

Литература

1. Геращенко О.А., Федоров В.Г. Техника теплотехнического эксперимента. – Киев: Наук. думка, 1964. – 164 с.

2. Тепловые и температурные измерения. Справочное руководство // О.А. Геращенко, В.Г. Федоров. – Киев: Наук. думка, 1965. – 304 с.

3. Геращенко О.А. Основы теплометрии. – Киев: Наук. думка, 1971. – 192 с.

4. Декуша Л.В. Теплометрические измерительные преобразователи для исследования сложного теплообмена / Дис. … канд. техн. наук, 1990.– Киев: Институт проблем энергосбережения АН УССР. – 278 с.

5. Геращенко О.А., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Методика конструирования оптимальных преобразователей теплового потока // Сб. научн. трудов «Проблемы энергосбережения». – Киев: Ин-т проблем энергосбережения, 1990. – Вып.3. – С.36 – 42.

6. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30619-98 Энергосбережение. Преобразователи теплового потока термоэлектрические общего назначения. Общие техн. условия.

7. Определение тепловых потоков через ограждающие конструкции. Методика М 000 13184.5.023-01 / Разработчики: Т.Г. Грищенко и др. – Киев: ЛОГОС, 2002.– 131 с. – ISBN 966-581-354-4.

8. Межгосударственный стандарт ГОСТ 25380-2001 Энергосбережение. Здания и сооружения. Методы измерения поверхностной плотности тепловых потоков и определения коэффициентов теплообмена между ограждающими конструкциями и окружающей средой.

9. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Менделеева Т.В. Теоретические основы метрологии теплопоточных измерений // Пром. теплотехника, 2001. – Т.23.– № 4-5.– С. 175 -180.

10. Декуша Л.В., Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Менделеева Т.В., Ковтун С.И. Современное состояние метрологического обеспечения теплопоточных измерений с помощью первичных преобразователей теплового потока // Наукові праці IV Міжнар. наук.-техн. конф-ції «Метрологія та вимірювальна техніка» (Метрология -2004). – Харьков: Институт метрологии, 2004. – Т.2. – С.26-31.

11. Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. и др. Аппаратура для метрологической аттестации преобразователей теплового потока // Сб. научных трудов Института проблем энергосбережения АН УССР «Теплометрия и теплосбережение». – 1991. – С.64-69.

12. Декуша Л.В., Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Мендрул А.А. Проблемы обеспечения единства измерений плотности теплового потока в Украине // Матеріали ІІІ міжнар. наук.-практ. конф-ції «Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних та оптико-фізичних величин. – Київ: АВЕГА, 2008. – С.4-11.

13. Приборы для теплофизических измерений / Каталог. – Киев: Институт технической теплофизики НАН Украины, 2005. – 61 с.

14. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива. Обзор // Инж.-физ. журнал. – 1997. – Т.70. – №5. – С.828 – 839.

15. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Исследование влияния параметров конструкции кондуктивного бомбового калориметра на погрешности измерения // Пром. теплотехника. – 2001. – Т.23, №6. – С.143- 148.

16. Воробьев Л.И. Кондуктивный бомбовый калориметр для измерения теплоты сгорания топлива / Дис. … канд. техн. наук.– Киев: Институт технической теплофизики НАНУ.– 2000. – 187 с.

17. Пилипко А.Н. Теплометрические средства диагностики процесса горения и управления энергетическими котлами / Дис. … канд. техн. наук.– Киев: Институт технической теплофизики АУ УССР. – 1988. – 247 с.

18. Сажина С.А. Теплометрические приборы для измерения лучистой энергии. – Дис. … канд. техн. наук.– Киев: ИТТФ АУ УССР. – 1978. – 177 с.

19. Бузынюк В.Т. Приборы для оперативных измерений тепловых потоков через ограждающие конструкции / Дис. … канд. техн. наук.– Киев: ИТТФ АУ УССР. – 1984. – 173 с.

20. Долінський А.А., Декуша Л.В., Грищенко Т.Г. та ін. Вимірювально-діагностичний комплекс «Ресурс» для теплових обстежень котлів, котельного обладнання і трубопроводів (Измерительно-диагностический комплекс «Ресурс» для теплового обследования котлов, котельного оборудования и трубопроводов) / В сб. «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин»: Киев: Иститут єлектросварки НАН Украины. – 2006. – ISBN 966 – 8872-04-5.

21. Грищенко Т.Г., Декуша Л.В., Воробйов Л.Й. Засоби вимірювальної техніки для діагностики, моніторингу та оптимізації режимів роботи об’єктів у комунальній теплоенергетиці та будівельній індустрії (Средства измерительной техники для диагностики, мониторинга и оптимизации режимов работы объектов коммунальной теплоэнергетики и строительной индустрии) / В кн. «Комунальна теплоенергетика України: стан, проблеми, шляхи модернізації». – Том 1. – Київ: Інститут технічної теплофізики НАН України та ТОВ «Поліграф-Сервіс», 2007. – С.346 – 386. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4472 – 6, ISBN 978 – 966 – 02 – 4473 – 3, том 1.

22. Долинский А.А., Декуша Л.В., Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Виноградов-Салтыков В.А. Оперативное определение тепловых потерь объектов энергетики бесконтактным способом.

23. Грищенко Т.Г., Декуша Л.В., Воробьев Л.И. и др. Полостные приемники теплового излучения // Матеріали V Міжн. наук.-техн. конф-ції «Метрологія та вимірювальна техніка» («Метрологія-2006, у двох томах) – Харків, 2006. – Т.1. – С.38 – 40.

24. Декуша Л.В., Воробьев Л.И., Декуша О.Л. и др. Переносной прибор для измерения коэффициентов теплопроводности строительных материалов // Пром. теплотехника. – 2004. – Т.26. – №3. – С.80 -84.

25. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Воробьев Л.И. Устройство для контроля тонких энергосберегающих покрытий и результаты исследования «теплоизоляционных красок» // Оконные технологии. – 2006. – №23. – С.45 – 46.

26. Трикоз П.И. Теплометрическая диагностика подземных теплотрасс / Дис. … канд. техн. наук.– Киев: ИТТФ НАН Украины.– 2002. – 151 с.

27. Карпенко В.Г. Исследование и разработка методов измерения теплопотерь. / Дис. … канд. техн. наук.– Киев: ИТТФ АН УССР.– 1971. – 187 с.

28. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В., Трикоз П.И. Цифровые измерители теплових потоков и температур // Тезисы IV межд. конф-ции «Проблемы промышленной теплотехники». – Киев: ИТТФ НАН Украины, 2005. – С.318 – 320.

29. Грищенко Т.Г., Воробьев Л.И., Декуша Л.В. и др. Контроль теплопотерь на участках теплотрасс / Энергетика и электрификация, 2000. – №8. – С.44 – 48.

30. ГОСТ 26254-84 Здания и сооружения. Метод определения сопротивления теплопередаче строительных конструкций.

31. ГОСТ 26602-1-99 (ДСТУ БВ.2.6-17-2000) Блоки оконные и дверные. Методы определения сопротивления теплопередаче.

32. ДСТУ БВ.2.6-101:2010 Конструкції будинків і споруд. Метод визначення опору теплопередачі огороджувальних конструкцій (Конструкции зданий и сооружений. Метод определения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций).

33. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Воробьев Л.И. и др. Измерение сопротивления теплопередаче стеклопакетов с использованием установки ИТС-3 // Оконные технологии, 2005. – №22. – С.44 – 49.

34. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

35. Международный стандарт ISO 8301:1991 Теплоизоляция. Определение термического сопротивления и связанных с ним теплофизических показателей при стационарном тепловом режиме. Прибор, оснащенный тепломером.

36. Бурова З., Воробйов Л., Декуша Л., Декуша О. Установка для вимірювання коефіцієнта теплопровідності будівельних матеріалів ИТ-7С (Установка для измерения коэффициента теплопроводности строительных материалов ИТ-7С) // Метрологія та прилади. – Харків, 2009. – № 6. – С.9 -15.

37. Бурова З.А., Воробьев Л.И., Декуша Л.В. и др. Повышение точности измерения теплопроводности строительных и теплоизоляционных материалов // Пром. теплотехника.– Киев, 2010. – Т.32, №1. – С.113 – 121.

38. Грищенко Т.Г., Декуша Л.В., Воробьев Л.И., Гайдучек А.В. Калориметрический метод и устройство для определения терморадиационных характеристик энергосберегающих материалов и покрытий // Пром. теплотехника.– Киев, 2002. – Т.24, №2-3. – С.159 – 164.

39. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Воробьев Л.И., Гайдучек А.В. и др. Измерение терморадиационных характеристик энергоэффективных стекол // Тезисы докладов межд. научно-практич. конф-ции «Региональные проблемы энергосбережения в производстве и потреблении энергии». – Киев, 1999. – С.75- 76.

40. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Гайдучек А.В., Воробьев Л.И. и др. Методика измерения терморадиационных характеристик энергоэффективных стекол // Сб. материалов межд. научно-практич. конф-ции «Региональные проблемы энергосбережения в децентрализованной теплоэнергетике». – Киев, 2000. – С.184 -189.

УДК 550.362

МЕТОДИЧЕСКИЙ И ПРИБОРНЫЙ АСПЕКТЫ ИСЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ НЕФТЕНОСНЫХ ПЛАСТОВ

Вертоградский В. А.

Российский государственный геологоразведочный университет
Россия, г. Москва

Вводные замечания

Добыча нефти и газа в настоящее время является одним из основных источников дохода нашего государства. Исследования физических свойств нефте- и газосодержащих пород – источников углеводородов – являются поэтому важной задачей.

Наиболее близкими к тематике конференции объектами внимания коллег могут быть угеродосодержащие структуры – *гидраты.* Терминами – синонимами *гидратов* являются: *газогидраты*, *клатраты*.

Большая часть гидратов сосредоточена на материковых окраинах на глубине (100 … 500) м при температурах от нуля до –10 °С. Основным структурным элементов гидрата является кристаллическая ячейка из молекул воды, внутри которой размещены молекулы природного газа, главным образом, метана; одна объемная единица гидрата содержит 150 – 180 объёмных единиц газа при нормальных условиях; внешне гидраты похожи на лёд; при перемещении их из условий залегания в нормальные Р-Т условия – они разрушаются [1].

Актуальность

Знание теплопроводности горных пород, слагающих нефтеносные пласты необходимы, когда для увеличения текучести нефти применяют тепловые методы добычи [2, 3]. Это необходимо также при интерпретации результатов термокаратажа скважин, а более широко – для изучения тепловых режимов горных массивов.

Барические и температурные условия испытаний

Представительные данные о теплопроводности горных пород могут быть получены только с учетом температурных и барических параметров, соответствующих различным глубинам их залегания. Наиболее верным является одновременный учет возрастания по мере увеличения глубины и температуры и давлений – литостатического (горного) и порового. Литостатическое давление возникает в результате давления на пласт вышележащих пластов породы; при строгом подходе следует различать его вертикальную и латеральную составляющие; поровое давление всегда меньше литостатического; его можно оценить через вес уравновешивающего его столба воды между поверхностью Земли и местом залегания [4, 5].

Согласно [6] средний по планете Земля градиент изменения литостатического давления с глубиной – исходя из расчетного значения плотности пород равного 2700 кг/м^3 – составляет 26,5 МПа/км. Экспериментальные данные по зависимости литостатического давления от глубины по результатам измерений на ряде сверхглубоких скважин [7] (скважины: Кольская, Тимано-Печерская, Колвинская, Тюменская, Берта Роджерс) – это более низкие значения – около 17,5 МПа/км.

Повышение температуры по мере возрастания глубины относительно поверхности Земли характеризуется величиной, которую называют *геотермическим градиентом*. Согласно [8] значение геотермического градиента в интервале глубин, доступных современным наблюдениям, изменяется в пределах от 0,67 до 10 К/100 м. Согласно [6] в качестве среднего по планете Земля значения геотермического градиента в пределах первых десятков километров можно принять 2,5 К/100 м.

Пористость, флюидонасыщение, анизотропия объектов исследований

Характерным свойством пород нефтеносных пластов является их пористость; от степени пористости существенно зависит теплопроводность породы даже одного и того же минерального состава. Кроме того, существенным фактором является различное флюидонасыщение; это может быть насыщение породы нефтью, водой или воздухом. Исследованиям влияния пористости и флюидонасыщения горных пород посвящено достаточно много исследований [9-12].

Для осадочных горных пород (песчаников, известняков и др.) необходимо учитывать также анизотропию теплопроводности пород: вдоль и нормально направлению напластования [13,14].

Установка РГГРУ для измерений теплопроводности образцов горных пород с реализацией пластовых температур и трех компонентов давления

В лаборатории «Проблем геотермии» Российского государственного геологоразведочного университета (научный руководитель Ю.А. Попов) при поддержке международной компании Schlumberger Qilfield Serices, работающей в нефтегазовой промышленности [15], создана установка для исследований образцов горных пород с реализацией трех компонентов давления: порового, внешних осевого и латерального [16]. Диапазон температур (293…500) К; диапазон давлений: вертикальная и горизонтальная составляющие внешнего давления (0,1…250) МПа, диапазон порового давления (0,1…200) МПа. Внутренний диаметр камеры – 80 мм.

При создании аппаратуры с реализацией высоких давлений использован опыт едущих российских научных центров. Это: Институт высоких давлений им. Верещагина РАН (Джавадов), Институт минералогии и геохимии РАН (Осадчий), Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра (Эмиров, Курбанов), Институт Физики Земли РАН (Баюк, Ефимова), Институт нефти и газа РАН (Коненков, Сомов), ВНИИ геологии нефти и газа (Рабиц), Всероссийский институт физико-технических и радиоизмерений (Кузнецов, Боровков).

Метод измерения теплопроводности. Реализация температурных и барических параметров

Для исследований теплопроводности горных пород применен метод линейного источника тепла постоянной мощности. Метод достаточно хорошо изучен и имеет обширные применения.

Применительно к нашей задаче метод имеет три принципиальных достоинства: 1) в рамках метода вся необходимая экспериментальная информация получается в месте подвода теплоты – в месте расположения линейного источника; таким образом, исключается необходимость внедрения в объект исследования дополнительных измерителей температуры; 2) теоретически обосновано [17], что термическое сопротивление между источником теплового потока и исследуемой средой в рамках данного метода не оказывает влияния на результаты измерений; 3) изменение геометрических размеров образца (его

сжатие в результате действия внешнего сжимающего давления) учитывается как результат соответствующего изменения теплопроводности.

В качестве источника теплового потока постоянной мощности использовалась поволока из отожженной платины диаметром 0,1 мм; эта термометрическая проволока использовалась для изготовления прецизионных термометров сопротивления организацией ВНИИФТРИ. В наших экспериментах эта проволока использовалась также для измерения температуры на оси источника теплового потока – исходя из изменения с температурой ее относительного электрического сопротивления. Из теории метода следует, что время наступления измерительного этапа эксперимента тем меньше, чем меньше диаметр линейного источника тепла. В нашем случае это время было равно приблизительно одной минуте.

Для выделения рабочего участка термометра сопротивления использовались потенциальные отводы из платиновой проволоки диаметром 0,05 мм. Применялась конденсаторная приварка потенциальных отводов к основному резистору и приварка посредством лазерной сварки. Последний вариант – по результатам практического использования – представляется наиболее оптимальным. В рамках метода необходимо было измерять длину рабочего участка для вычисления мощности, приходящейся на единицу длины. Эта длина измерялась через электрические параметры: падение напряжения при пропускании измерительного тока ставилось в соответствие длине образца – на основе точных предварительных измерений.

Для обеспечения постоянства мощности, выделяемой линейным нагревателем в рабочей стадии эксперимента, последовательно с ним включался резистор с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Это позволяло подключать цепь нагреватель + дополнительный резистор к источнику постоянного напряжения; возрастание электрического сопротивления нагревателя компенсировалось уменьшением тока в цепи вследствие возрастания сопротивления дополнительного резистора.

Исследуемые образцы выполнялись разъемными, состоящими из двух цилиндров диаметром 50 мм, высотой 25 мм.

Принципиальным в рамках описываемых исследований являлся вопрос о разделении зоны внешнего давления на образец и зоны собственно образца. В наших экспериментах внешнее давление на образец осуществлялось за счет давления масла, нагнетаемого компрессором высокого давления УНГР-2000. Для разделения зоны внешнего давления и объема внутреннего пространства образца он помещался в эластичную непроницаемую для высокого давления оболочку. Оболочка создавалась заливкой исследуемого образца компаундом на базе эпоксидной смолы, пластифицированной согласно рекомендациям Всероссийского института авиационных материалов (ВИАМ). В результате многочисленных методических экспериментов отработана следующая процедура: оболочка создавалась заливкой между тонкостенным стаканом из фторопласта и образцом, так что толщина эпоксидной стенки составляла 5 мм. Эта конструкция плотно вставлялась в цилиндрический металлический цилиндр – основу внешнего нагревателя образца. Верхний торец оболочки соединялся с источником порового давления.

Осевое усилие на образец создавалось плунжером, продольное усилие которого создавалось гидравлически от общего для стенда масляного компрессора. Помимо ориентировочной оценки осевого усилия – исходя из значений давления на плунжер – было предусмотрено его непосредственное измерение системой тензометрических датчиков внутри камеры высокого давления, в удалении от зоны нагрева.

Сбор и обработки экспериментальной информации. Результаты метрологического тестирования экспериментального стенда

Миклашевским Д.Е. и Лазаренко А.П. разработана система автоматической обработки результатов эксперимента и задания последовательности температурных и бариче-

ских режимов эксперимента. Результаты каждого эксперимента выводятся на экран компьютера в виде зависимости избыточной температуры от логарифма времени, отсчитываемого от момента включения мощности линейного источника. У оператора имеется возможность выделить прямолинейный участок этой зависимости и получить – в результате автоматической обработки – соответствующее значение теплопроводности.

Аппаратура была протестирована с использованием объектов с достоверно известными значениями теплопроводности [18]. Отклонения от контрольных значений – при нормальных условиях – составили: для полиметилметакрилата +1,5 %, для стекла КВ +0,6 %, для стекла ЛК-5 – 0,4 %, для монокристалла кварца перпендикулярно главной оптической оси – 1,3 %, для монокристалла кварца вдоль главной оптической оси +1,0 % [19]. Для стекла К8 отклонения от данных [18] составили: при 25 ^{0}C – 0 %, при 120 ^{0}C – 0 %, при 200 ^{0}C – 5 %. Значения теплопроводности монокристалла кварца в направлении, перпендикулярном главной оптической оси не расходятся более, чем на 1 % с данными [20] при комнатной температуре в интервале от нормального давления до 125 МПа.

Общая погрешность результатов измерений при доверительной вероятности в диапазоне заявленных температур и давлений не превышает 5 %.

Общие тенденции изменений теплопроводности осадочных горных пород в зависимости от температуры и давления

С точки зрения тонкой структуры практически все осадочные породы являются кристаллическими. В соответствии с представлениями физики твердого тела [21] это предопределяет уменьшение значений их теплопроводности по мере возрастания температуры от комнатной до температур, соответствующих предельным температурам разработки нефте- и газонесущих пластов. Эта тенденция подтверждается экспериментально.

В соответствии с классическими работами П. Бриджмена [22,23] давления до 200 –300 МПа (эти значения представляются предельными для условий нефте- и газодобычи в течение ближайших десятилетий) не приводят к ощутимым изменениям теплопроводности кристаллических тел вследствие изменения параметров кристаллической решетки. Но, пористость осадочных горных пород и положительная разность внешнего и порового давления в условиях их естественного залегания являются причиной ожидаемого и экспериментально подтверждаемого возрастания их теплопроводности с ростом давления. Главная причина состоит в сжимаемости горной породы под влиянием давления. Экспериментально зафиксировано, что в указанных диапазонах давлений возрастание теплопроводности может достигать 10 – 20 (и более) процентов.

Сказанное подтверждает необходимость исследований теплопроводности осадочных горных пород с воспроизведением температурных и барических условий их естественного залегания.

ВЫВОДЫ

1. Исследование теплопроводности углеродосодержащих природных объектов (осадочных горных пород, гидратов) в условиях их природного залегания – актуальная теплофизическая задача.

2. При исследованиях теплопроводности образцов нефтесодержащих горных пород следует воспроизводить пластовые условия их залегания: температуру и три компонента давления: внешнее вертикальное, внешнее латеральное и поровое.

3. При исследованиях необходимо учитывать анизотропию теплопроводности осадочных горных пород.

4. Горные породы с различными видами флюидонасыщения – нефтенасыщенные, водонасыщенные, «сухие» (воздухонасыщенные) – это различные объекты исследований; сопоставление результатов их исследований дает информацию о роли флюидонасыщения.

5. Изменения пористости осадочных горных пород по мере глубины их залегания – вследствие изменения разности горного и порового давлений – главный фактор, который определяет изменение их теплопроводности в зависимости от глубины залегания.

6. Метод линейного источника постоянной мощности – оптимальный метод измерения теплопроводности образцов горных пород для при воспроизведении их пластовых условий.

7. Установка РГГРУ для исследований образцов осадочных горных пород при температурах и компонентах давления, соответствующих условиям их залегания представляет собой уникальный научно-исследовательский комплекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колет Т.С., Льюис Р., Учида Т. Растущий интерес к газовым гидратам. Нефтяное обозрение. Изд. Schlumberger/Осень 2001. 38 – 53 с.

2. Клемин Д. В., Попов Ю. А., Пименов В.П. Оценка влияния тепловых свойств коллекторов на эффективность предварительного прогрева пласта при нефтедобыче тепловыми методами // Известия ВУЗов, Геология и разведка. 2010. №3. С. 46-51.

3. Коноплев Ю.П., Буслаев В.Ф., Ягубов З.З. и др. Термошахтная разработка нефтяных месторождений. М.: Недра. 2006. 288 с.

4. Авчан Г. М., Матвеенко А. А., Стефанкевич З.Б. Петрофизика осадочных пород в глубинных условиях. М.: Недра. 1979. 224 с.

5. Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления и геогидродинамические мистемы. М.: Недра. 1966. 268 с.

6. Нефтегазоносность и глобальная тектоника. Под ред. А.Д. Фишера и Ш. Джадсона. М.: Недра. 1996. 260 с.

7. Научное бурение в России. Результаты бурения и исследований Уральской сверхглубокой скважины (СГ-4). Сборник научных трудов. Выпуск 5. Ярославль. 1999. 158 с.

8. Дьяконов Д. И., Леонтьев Е.И., Кузнецов Г.С. Общий курс геофизических исследований скважин. Изд 2-е, переработ. М.: Недра. 1984. 192 с.

9. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гос. изд. техн.- теор. лит-ры. 1954. 444 с.

10. Emirov S. N., Gairbekov Kh. A., Ramazanova E. N. u. a. The effect of pressure and fluid satuference ration on thermal conductivity of model media and rocks. In: Proceedings of the International conference, June 17-20, 2002, Moscow, Russia. P. 56 – 59.

11. Курбанов А. А. Закономерности изменения теплофизических свойств флюидосодержащих коллекторов в пластовых РТ условиях и способы их применения. Махачкала. 2000. 250 с.

12. Новиков С.В., Колбенков А.В., Вертоградский В.А., Миклашевский Д.Е. Теплопроводность осадочных горных пород в условиях их естественного залегания. // Тезисы докладов. IV международная научно-практическая геолого-геофизическая конкурс-конференция молодых ученых и специалистов «Геофизика-2003». С. 133-136.

13. Миклашевский Д.Е., Попов Ю.А., Вертоградский В.А. Д. И., Баюк И.О. Измерения компонент тензоров теплопроводности и температуропроводности горных пород при пластовых термобарических условиях.// Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2006. № 6. С.38- 42.

14. Hurtig E. Zum problem der Anisotropie // Geophysic and Geologie. 1967. Bd. 12. P. 3-36.

15. Джафаров К. И., Джафаров А. К., Савостьянов Н.А. Станицы истории геофизики. Из истории создания компании «Шлюмберже». //Геофизический вестник. №8. 2001. С. 10-13.

16. Вертоградский В. А., Попов Ю. А., Миклашевский Д.Е., Коробков Д. А., Лазаренко А. П. Установка для измерения теплопроводности горных пород в условиях их естественного залегания. // «XI Российская конференция по теплофизичнским свойствам веществ». С-Петербург. 2005. Т.1. С. 131.

17. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964. 488 с.

18. Сергеев О.А., Шашков А.Г. Теплофизика оптических сред. Минск: Наука и техника. 232 с.

19. Вертоградский В.А., Попов Ю.А., Миклашевский Д.Е. Метод и установка для измерений теплопроводности горных пород при высоких давлениях и температурах // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2003. № 5. С. 47-51.

20. Horai K, Susaki J. The effect of pressure on the thermal conductivity of silicate rocks up to 12 kbar // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1989. V. 55. H. 292-305.

21. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир. 1968. 464 с.

22. Бриджмен П. Физика высоких давлений . М.- Л.: Объед. научн.-техн. Из-во НГТП СССР. 1935. 213 с.

23. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Гос. изд. ин. лит. 1948. 260 с.

УДК 536.2.081.7

НАЗНАЧЕНИЕ, КОМПОНЕНТЫ, СТРУКТУРЫ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРО-, МИКРО- И НАНО-СТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Заричняк Ю. П.

Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
Россия, Санкт-Петербург

Исследование теплофизических свойств неоднородных систем – композиционных материалов с макро-(мм< d <см), микро-(мкм< d <мм) и наноразмерными (нм <d< мкм) компонентами различной природы является неотъемлемой частью разработки, создания и изучения новых материалов используемых в качестве конструкционных и специальных (электропроводных, электроизоляционных, теплозащитных, высоко- и низко- теплопроводных, режущих, абразивных, топливных композиций, метательных составов и взрывчатых веществ) используемых в широком диапазоне температур (от криогенных до 4 000 К) и давлений в традиционных отраслях и в объектах новой техники.

В связи со сложностью и значительными финансовыми затратами на создание или приобретение экспериментальных установок, затратами средств и времени на подготовку образцов происходит параллельное развитие методов аналитического исследования механических, электрофизических и теплофизических свойств.

Разрабатываются геометрические и математические модели неоднородных систем и методы строгого, приближенного или численного решения математических моделей.

Создаваемые модели и методы предназначены для понимания природы процессов происходящих в условиях эксплуатации, выявления роли параметров и масштабов их влияния на исследуемые свойства композиционных материалов и прогнозирования свойств компонентов ещё на этапе их проектирования.

На основе классификации проведен обзор основных классов структур исследуемых термодинамически стабильных макро- и микронеоднородных систем и композиционных материалов, их моделей, методов и результатов расчетов и экспериментальных данных.

Выявлены и разработаны новые направления и керамические технологии синтеза высокотеплопроводных (более 400 Вт/(м К)) многокомпонентных композитов с фононной проводимостью (диэлектрики), где рост теплопроводности обусловлен микроструктурной подстройкой полукогерентных или когерентных границ на стыке компонентов, структура которых вблизи границы раздела фаз приближается к структуре идеальных монокристаллов.

В этой группе композиционных материалов наблюдаются аномальные виды концентрационных зависимостей теплопроводности (температуропроводности) от объёмной концентрации компонентов.

Существенно новым полем исследований можно считать возрастающее внимание к ранее неизвестным компонентам субмикронного (наноразмерного) диапазона различной геометрии – изомерных частиц, так называемых фуллеренов, и бакиболов, квазиодномерных объектов – наностержней, однослойных, многослойных и «свитковых» нанотрубок, «колоссальных» нанотрубок, и нанодвумерных объектов - графеновых и графановых (графен+атомарный водород) поверхностей.

УДК 535.36

МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Петров В. А.

Московский государственный институт радиотехники,
электроники и автоматики (технический университет)
Россия, г. Москва

Введение

Высокопористые легковесные материалы на основе оксидных волокон с пористостью выше 90 % применяются в различных областях высокотемпературной техники. Специфика этих материалов заключается в их хороших теплоизолирующих свойствах. Эти материалы в широкой спектральной области от видимой части спектра до средней инфракрасной обладают малым поглощением и сильным рассеянием, то есть являются полупрозрачными рассеивающими средами.

Совместный радиационно-кондуктивный теплоперенос (РКТ) в волокнистых теплоизоляционных материалах осуществляется излучением и теплопроводностью по твердому каркасу и газу, находящемуся в порах. По мере повышения температуры до уровня 1200…1500 К вклад переноса энергии излучением становится определяющим. В этой связи представляются очень важными разработка физической и математической модели, описывающей перенос энергии в таких материалах, и исследование их оптических свойств.

Определение оптических свойств обычно основано на измерении зависимостей от толщины радиационных характеристик плоских слоев таких материалов и последующем решении обратной задачи переноса излучения с использованием соответствующих аналитических выражений. Так как само описание поля излучения в рассматриваемых материалах в общем случае представляет собой сложную проблему, то используются подходы, заключающиеся либо в получении приближенных решений, либо в нахождении асимптотик, соответствующих пределу оптически толстого слоя (предел оптически тонкого слоя для этих материалов не может быть реализован физически), причем в рамках одного выбранного подхода должны решаться как прямые задачи РКТ (расчет полей температур и потоков энергии), так и обратные задачи переноса излучения (определение оптических свойств) и РКТ (определение кондуктивной теплопроводности Λ_c).

В зависимости от постановки обратной задачи в качестве объемных оптических свойств материалов используются различные характеристики.

При решении обратной задачи в рамках уравнения переноса излучения, которое детально представлено во всех широко известных фундаментальных монографиях по теплообмену излучением, например, в [1-3], в качестве неизвестных оптических свойств обычно используются коэффициент поглощения k и коэффициент рассеяния β, при этом индикатриса рассеяния считается известной и в большинстве случаев принимается изотропной. Такое предположение ограничивает точность получаемых данных. Определение индикатрисы рассеяния вместе с k и β даже в случае, когда для ее описания можно использовать всего два неизвестных коэффициента, очень сильно осложняет решение обратной задачи переноса излучения и на практике не используется.

Для решения уравнения переноса излучения с целью учета влияния индикатрисы рассеяния при определении оптических свойств в [4] используют трехпотоковую модель, измеряя направленно-полусферическую пропускательную способность (зондирующее излучение падает под определенным углом на переднюю поверхность плоского образца,

а пропущенное излучение выходит из задней поверхности в полусферу) и направленно-полусферическую отражательную способность (зондирующее излучение падает под определенным углом к передней поверхности плоского образца, а отраженное излучение регистрируется в пределах всей передней полусферы). При этом неизвестная индикатриса рассеяния аппроксимируется суммой δ-функции в направлении падающего излучения и изотропной составляющей. Такая аппроксимация позволяет путем введения фактора анизотропии рассеяния свести задачу к случаю изотропного рассеяния, и на этой основе с помощью решения обратной задачи переноса излучения определить коэффициент поглощения и "эффективный" коэффициент рассеяния, при этом отличие "эффективного" коэффициента рассеяния от действительного остается неопределенным. Сам фактор анизотропии рассеяния остается неизвестным. Этот метод реализован лишь для сравнительно оптически тонких образцов, для которых пропускательная способность обычно выше 0.2. Отражение поверхности не учитывается.

В наиболее часто используемой для описания переноса излучения в рассеивающих конденсированных средах двухпотоковой модели Гуревича-Кубелки-Мунка предполагается диффузное (изотропное) освещение плоского слоя и в качестве объемных оптических свойств материалов используются эмпирические параметры K и S, имеющие смысл коэффициента поглощения и коэффициента обратного рассеяния. При этом имеется в виду, что интенсивность излучения внутри слоя изотропна как прямом, так и в обратном направлении. Однако диффузное освещение образцов в эксперименте организовать трудно, поскольку коммерческие спектрометры всегда используют направленное падающее излучение.

Следует отметить, что исследование оптических свойств волокнистых оксидных керамик является очень сложной задачей. Трудности прежде всего связаны с необходимостью измерения очень малых спектральных потоков пропущенного излучения. При величине коэффициента ослабления $\alpha=k+\beta=100$ см$^{-1}$, которая является далеко не максимальной величиной для волокнистых материалов в области полупрозрачности, интенсивность пропущенного излучения в направлении падения ослабляется в 100 раз на длине всего в 0.46 мм. Так как из этих материалов трудно изготовить образцы такой толщины, приходится иметь дело с измерением малых потоков излучения, пропущенных через оптически толстые слои, составляющих десятые и даже сотые доли процента от падающих.

Существует несколько асимптотических методов решения уравнения переноса излучения, в которых рассматриваются оптически толстые слои. Эти решения получены либо в случае отсутствия отражения на границах, либо в случае, когда внутреннее отражение границ носит ламбертовский характер.

Наиболее подходящими для описания процессов переноса излучения в оптически толстых слоях рассеивающих материалов являются диффузионные методы.

1. МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЫСОКОПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Модель диффузии излучения основана на использовании закона Фика для диффузии излучения, который выполняется в сильно рассеивающих слабо поглощающих материалах [5–9]:

$$\vec{q}_\lambda = -D_\lambda \nabla U_\lambda, \qquad (1)$$

где $\vec{q}_\lambda$ – вектор плотности потока монохроматического излучения с длиной волны λ, D_λ – коэффициент диффузии излучения, $U_\lambda = \int\limits_{4\pi} I_\lambda(\vec{\Omega})d\Omega$ – объемная плотность энергии, деленная на скорость распространения излучения в материале, $I_\lambda(\vec{\Omega})$ –интенсивность излучения в рассматриваемой точке среды в направлении единичного вектора $\vec{\Omega}$, $d\Omega$ –

элементарный телесный угол. Закон (1) обычно рассматривается как частный случай уравнения переноса излучения, асимптотически точно описывающий перенос излучения в диффузионном пределе:

$$k_\lambda D_\lambda << 1, \qquad \frac{D_\lambda}{\Delta r} << 1, \tag{2}$$

где k_λ – коэффициент поглощения, Δr – минимальное расстояние от точки внутри материала до границы. При использовании уравнения переноса излучения D_λ рассчитывается по формуле:

$$D_\lambda = \frac{1}{3}\left[\beta_\lambda (1-\bar{\mu})\right]^{-1}, \tag{3}$$

где $\bar{\mu}$ – средний косинус угла рассеяния.

Однако уравнению (1) может быть дана более широкая интерпретация. Оно может рассматриваться как феноменологический закон для сильно рассеивающей, слабо поглощающей среды, когда выполняются условия (2), не зависимо от того, имеем ли мы дело с разреженными средами, когда рассеяние на отдельных элементах структуры является независимым и выполняется уравнение переноса излучения, или с плотноупакованными структурами, как в случае рассматриваемых керамик, когда отдельные волокна находятся в контакте друг с другом. В последнем случае коэффициент диффузии излучения D_λ уже не выражается формулой (3), а может рассматриваться как феноменологический параметр, равный по порядку величины средней длине пробега излучения.

Описывающий диффузию излучения закон (1) не дает возможности полностью описать поле излучения. Для замыкания задачи к нему нужно добавить закон сохранения энергии для монохроматического излучения, представленный в [8]:

$$\nabla \vec{q}_\lambda = -\bar{k}_\lambda U_\lambda + 4\pi \bar{k}_\lambda \bar{n}_\lambda^2 I_\lambda^P, \tag{4}$$

где I_λ^P – интенсивность равновесного (планковского) излучения в вакууме, а $\bar{k}_\lambda$ и $\bar{n}_\lambda$ рассчитываются по формулам:

$$\bar{k}_\lambda = \frac{(1-\Pi)k_{0\lambda} n_{0\lambda}^2}{\left[\Pi + (1-\Pi)n_{0\lambda}^2\right]}, \tag{5}$$

$$\bar{n}_\lambda = \left[\Pi + (1-\Pi)\, n_{0\lambda}^2\right]^{1/2}, \tag{6}$$

в которых $n_{0\lambda}$ и $k_{0\lambda}$ – соответственно показатель преломления и коэффициент поглощения твердой матрицы (материала), а П – пористость.

Объединение уравнений (1) и (4) приводит к записи уравнения диффузии излучения в виде:

$$D_\lambda \nabla^2 U_\lambda - \bar{k}_\lambda U_\lambda = -4\pi \bar{k}_\lambda \bar{n}_\lambda^2 I_\lambda^P. \tag{7}$$

При падении внешнего излучения на рассеивающую среду в случае, когда температура среды не высока и ее собственное излучение можно не учитывать, правой частью уравнения (7) можно пренебречь, и уравнение диффузии излучения записать в виде:

$$D_\lambda \nabla^2 U_\lambda - \bar{k}_\lambda U_\lambda = 0. \tag{8}$$

Для полного описания РКТ в рамках модели диффузии излучения к уравнению (7) нужно добавить уравнение сохранения энергии, которое для плоского слоя, например, может быть записано в виде:

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \Lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} - \int_{(\tilde{\lambda})} \bar{k}_\lambda (n_\lambda^2 U_\lambda^P - U_\lambda) d\lambda, \tag{9}$$

где C_p – теплоемкость, ρ – плотность, t – время. Интегрирование в (9) осуществляется по всей спектральной области полупрозрачности $(\tilde{\lambda})$. При расчетах РКТ к уравнениям (7) и (9) должны быть добавлены соответствующие начальные и граничные условия.

Методология разработанного нами комплексного подхода к решению различных задач РКТ в полупрозрачных рассеивающих материалах, и в частности, к волокнистой теплоизоляции, схематично показана на рис. 1.

Левая часть схемы относится к решению прямых задач РКТ, целью которых является расчет полей температур и потоков энергии в материале. Решение прямых задач включает создание физических и математических моделей РКТ, отвечающих различным конкретным условиям нагрева. Математическая модель базируется на использовании уравнения диффузии излучения (7) и тех или иных уравнений сохранения энергии типа уравнения (9) с соответствующими начальными и граничными условиями. Поскольку решения различных задач РКТ могут быть получены лишь численными методами, важным этапом является разработка соответствующих компьютерных программ расчета.

Для проведения таких расчетов нужны данные по оптическим и теплофизическим свойствам используемого теплоизоляционного материала и границ, причем они должны быть представлены в форме, удобной для введения в компьютер, например, в виде аппроксимационных уравнений. При подготовке данных по оптическим свойствам выбираются характерные области спектра, например, край электронного поглощения, область высокой прозрачности, край полосы, связанной с многофононным поглощением. Температурный диапазон также может разбиваться на ряд областей, связанных с наличием фазовых переходов.

Создание физической и математической моделей РКТ всегда в той или иной мере сопряжено с использованием различных допущений, справедливость которых требует экспериментальной проверки. Как показано на рис. 1, часто такая проверка должна предшествовать разработке программ для расчета РКТ.

В связи с тем, что данные по спектральной и температурной зависимости оптических свойств ($\bar{k}$ и D) и по температурной зависимости коэффициента кондуктивной теплопроводности Λ_c могут быть получены лишь экспериментально, необходимо проводить выбор таких обратных задач радиационного и радиационно-кондуктивного теплопереноса, которые позволяют получать нужные характеристики с наилучшей точностью. Эти этапы отражены в правой части рис. 1.

Обычно цель расчетов РКТ заключается в анализе работоспособности узлов и агрегатов, в которых используются полупрозрачные рассеивающие теплоизоляционные материалы, и выработке рекомендаций по улучшению состава и структуры этих материалов с целью обеспечения нужных величин оптических и теплофизических свойств.

Данные по оптическим свойствам получают в результате решения обратных задач радиационного переноса. Информацией для получения данных по $\bar{k}$ и D могут быть результаты измерения излучательной ε, пропускательной P или отражательной R способности [10]. Анализ показывает, что отражательная способность R для сильнорассеивающих материалов мало чувствительна к изменению коэффициента поглощения, поэтому на практике можно использовать лишь результаты измерений P и ε. Схема, поясняющая методологию получения данных по свойствам материалов и подготовки их к проведению расчетов для одного из конкретных примеров РКТ в условиях воздействия мощных потоков излучения на пористую волокнистую теплоизоляционную керамику, показана на рис. 2. Левая часть рисунка относится к определению оптических свойств теплоизоляционной керамики в твердой фазе.

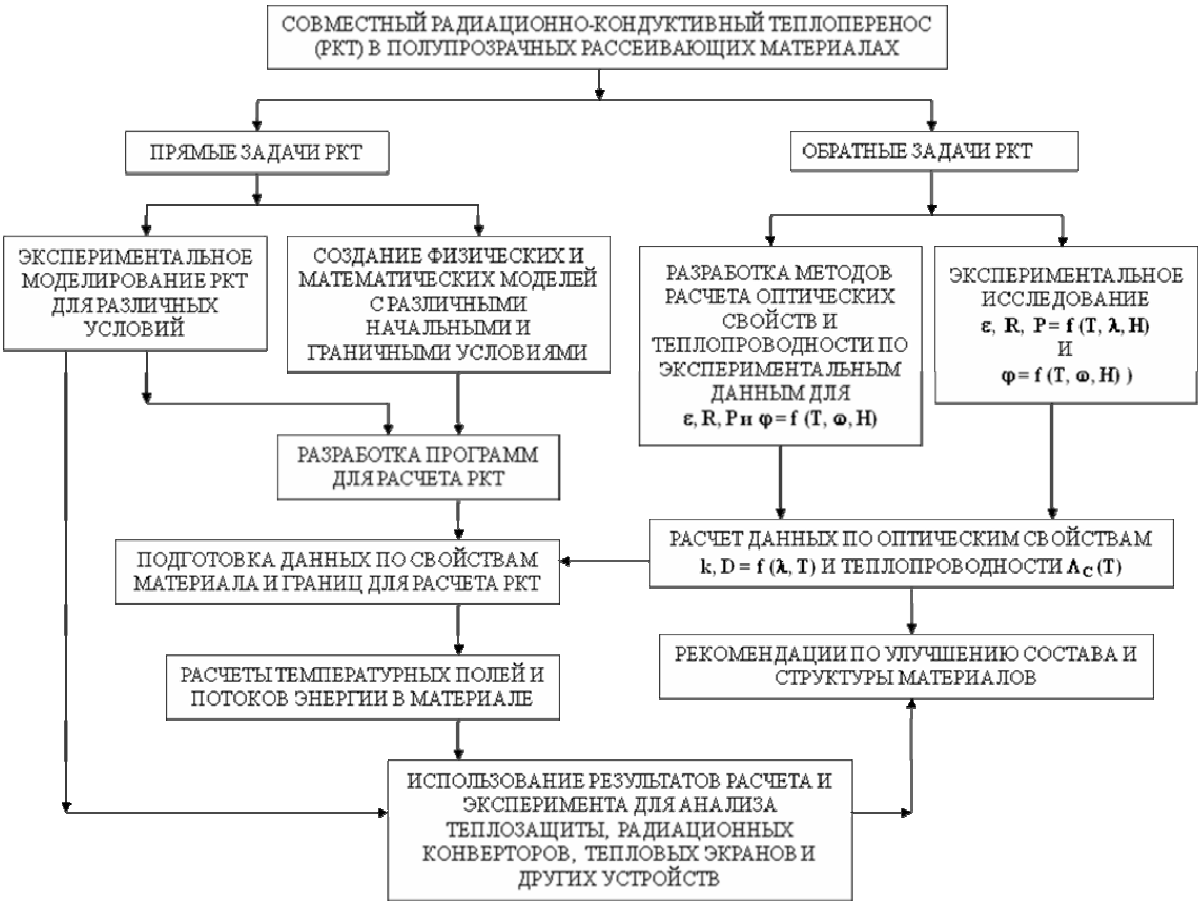


Рис. 1. Методология исследований РКТ в рассеивающих полупрозрачных материалах

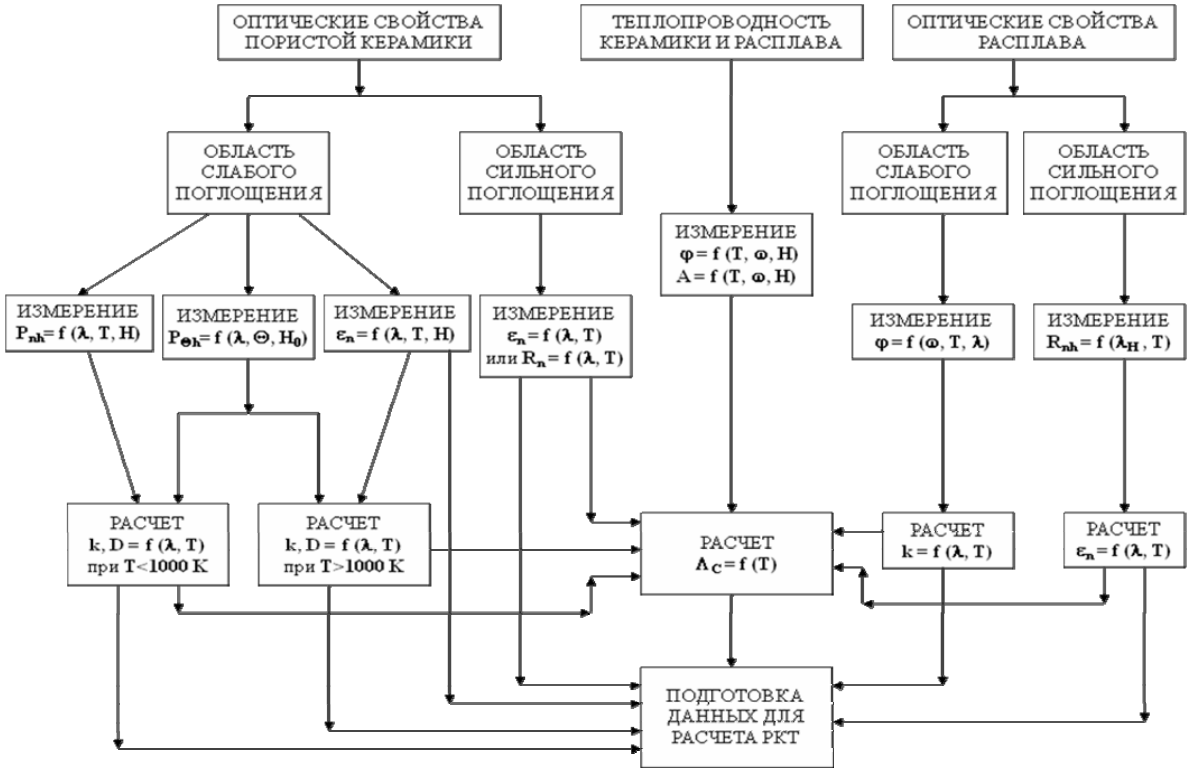


Рис.2. Схема получения и подготовки данных по свойствам теплоизоляционного материала для расчетов РКТ при воздействии на него мощных потоков излучения

Следует отметить, что данные по $\bar{k}$ и D нужны лишь для спектральной области слабого поглощения. В спектральной области сильного поглощения, где радиационные характеристики определяются свойствами очень тонкого приповерхностного слоя, материал обычно характеризуется излучательной или отражательной способностью, величины которых фигурируют в граничных условиях.

Измерения терморадиационных характеристик, на основе которых рассчитываются $\bar{k}$ и D, осуществляются двумя методами.

2 .ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОПУСКАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ

В интервале температур от комнатной примерно до 1000 К метод основан на измерении зависимости нормально-полусферической пропускательной способности P_{nh} набора цилиндрических образцов различных толщин H от длины волны и температуры и измерении угловой зависимости направленно-полусферической пропускательной способности $P_{\theta h}$ образца одной толщины H_0 при комнатной температуре [11-13]. Схема экспериментального стенда для определения $\bar{k}$ и D при комнатной температуре, по сути являющегося лазерным фотометром, показана на рис. 3.

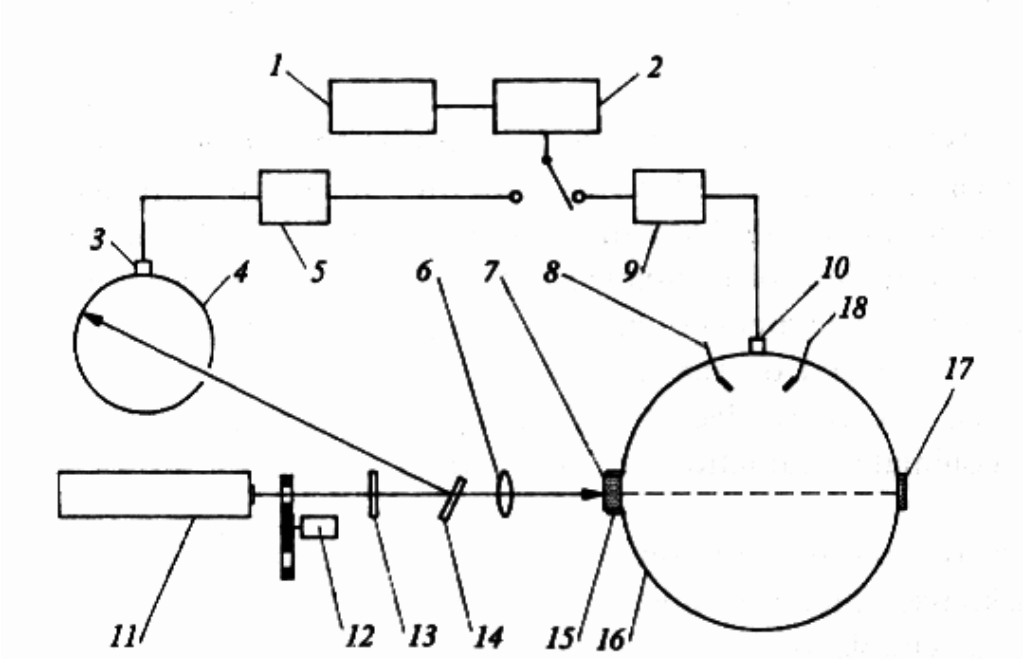


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – система сбора и обработки данных, 2 – цифровой вольтметр, 3 – приемник излучения, 4 – малая интегрирующая сфера, 5 – синхронный усилитель, 6 – линза, 7 – образец, 8, 18 – экран, 9 – синхронный усилитель, 10 – приемник излучения, 11 – лазер, 12 – дисковый модулятор, 13 – интерференционный фильтр, 14 – светоделитель, 15 – оправка, 16 – большая интегрирующая сфера, 17 – эталон отражения.

Коллимированное излучение лазера *11* (как правило, многоволнового) после прохождения дискового модулятора *12* и интерференционного светофильтра *13* попадает на разделительную пластину *14*. Большая часть излучения проходит через пластину и линзой *6* фокусируется на закрепленном в оправе *15* образце *7*, установленном во входном отверстии интегрирующей сферы *16* диаметром 200 мм. Пропущенное образцом излучение создает на внутренней поверхности сферы равномерную освещенность. Фотоприемник *10*, защищенный экраном *8* от прямой засветки прошедшим образец излучением, вырабатывает сигнал, пропорциональный освещенности сферы. Этот сигнал усиливается селектив-

ным усилителем *9*. Другая, меньшая часть потока излучения лазера, отражается от светоделительной пластины *14* и попадает в малую интегрирующую сферу *4* диаметром 100 мм. В этой сфере находится приемник *3*, сигнал которого усиливается селективным усилителем *5*. Такая схема позволяет учитывать возможные медленные изменения мощности излучения лазера за время между измерениями пропускания образца и отражения помещаемого в выходное отверстие сферы эталона отражения *17*. Экран *18* предотвращает попадание прямого отраженного излучения в приемник *10*. Сигналы основного и вспомогательного фотометрических каналов поочередно измеряются цифровым вольтметром *2*, работающим в составе автоматизированной системы сбора и обработки данных *1*.

Измерения в интервале температур от комнатной примерно до 1000 К проводятся по аналогичной методике на стенде, в котором осуществляется двусторонний нагрев исследуемых образцов излучением CO_2 лазеров [14].

Отличительной особенностью созданного оборудования для определения оптических свойств методом измерения пропускательной способности является возможность измерения очень малых пропусканий, вплоть до величин порядка 10^{-3} %. Это достигается за счет тщательного конструирования фотометрической части и использования прецизионных синхронных усилителей при регистрации сигналов с приемников излучения.

Метод позволяет исследовать не только изотропные, но также анизотропные волокнистые материалы [15].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ

При температурах выше 1000 К предпочтительнее для определения $\bar{k}$ и D использовать метод измерения зависимости нормальной излучательной способности ε_n от длины волны и температуры, привлекая данные по угловой зависимости направленно-полусферической пропускательной способности $P_{\theta h}$ одного образца при комнатной температуре. Для измерения ε_n используется метод падающей печи в сочетании со скоростной спектрометрией [16-18]. Схема установки показана на рис. 4.

Основными частями установки является вакуумная камера *3* и скоростной спектрометр *17*. Исследуемый образец *5*, подвешенный на тонких проволочках *7*, с помощью специальных вакуумных вводов *10* перед измерениями помещается внутрь цилиндрической графитовой печи *8* с перегородкой посередине, нагреваемой в электромагнитном поле индуктора *6*, подключенного к высокочастотному генератору. Печь устанавливается вертикально с помощью электромагнитных фиксаторов *4*. Ее верхняя и нижняя полости являются моделями черного тела. Верхняя является не только эталоном сравнения, но и обеспечивает изотермичность нагрева образца, помещаемого вблизи ее перегородки. Температура печи измеряется в стационарных температурных условиях с помощью специально отградуированного пирометра полного излучения *1*, который фокусируется на дно нижней модели черного тела через окно из фторида кальция, прозрачного в широкой области спектра. Поворачивающийся диск *30* с отверстием закрывает окно перед пирометром *1* во время нагрева образцов с целью предохранения от запыления продуктами сублимации печи при предельных температурах, достигающих 2000 К.

Наличие двух вакуумных вводов *10* дает возможность измерять излучательную способность двух образцов различной толщины при одинаковой температуре в одном эксперименте без вскрытия вакуумной камеры. Это исключает возможные методические погрешности, связанные с изменением параметров электронной аппаратуры и высокочастотного генератора за промежуток времени между измерениями спектров излучения образца и модели черного тела.

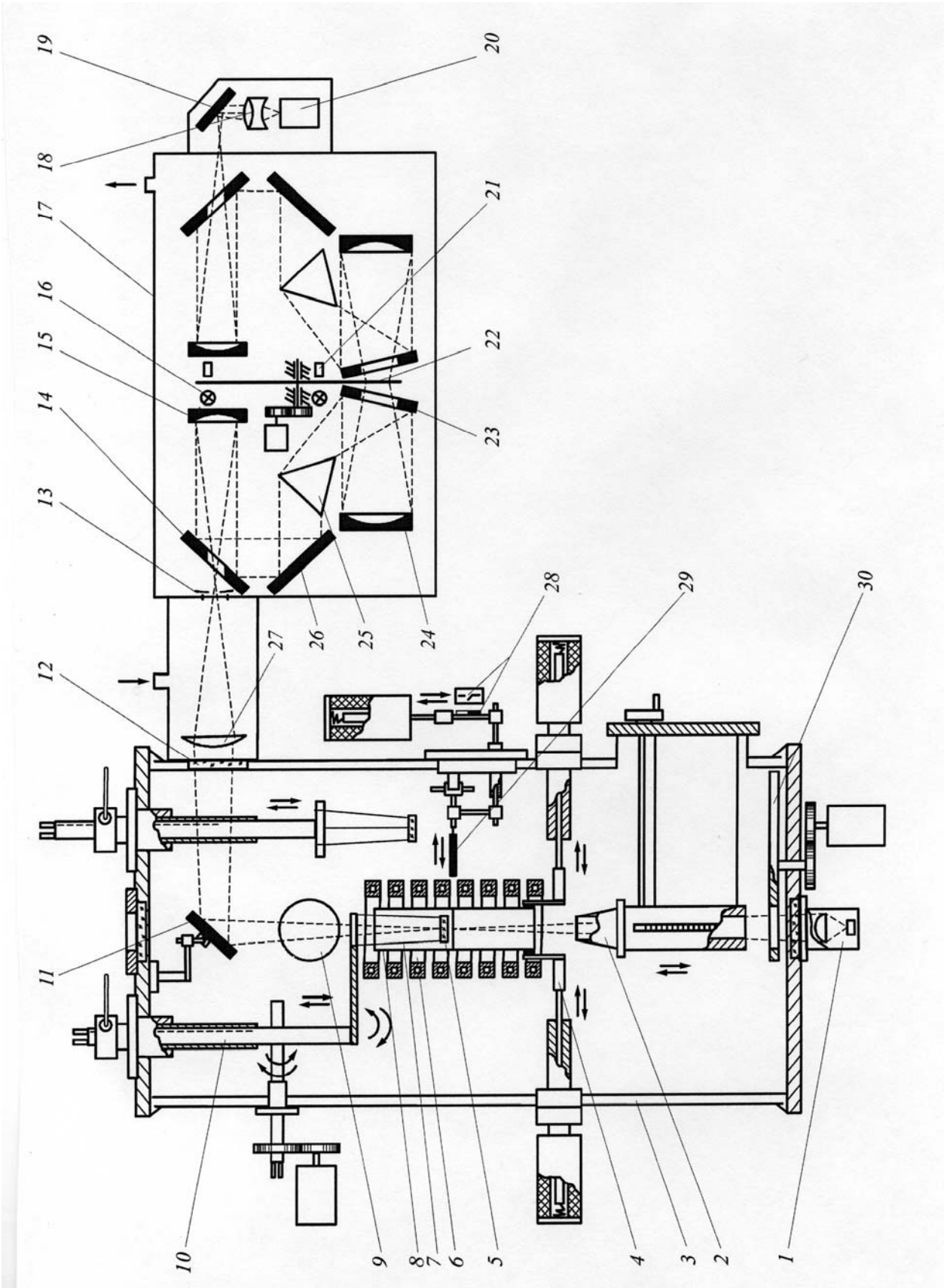


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для измерения излучательной способности

При измерении спектра образца производится сброс печи *8* в ловитель *2* путем быстрого отведения фиксаторов *4*, а направленное вверх излучение печи отсекается зачерненным экраном *29* в тот момент, когда верхний край падающей печи оказывается ниже экрана. Герконовый датчик *28*, представляющий собой пару магнит-герконовый контакт, фиксирует момент перекрытия излучения печи зачерненным экраном *29*. Время падения печи от момента отведения фиксаторов до сигнала с датчика *28*, составляет около 160 мс. Излучение образца отражается от плоского зеркала *11*, проходит через окно из флюорита *12* и фокусируется объективом *27* на входную щель *13* скоростного спектрометра *17*. Защитный экран *9* закрывает плоское зеркало *11* во время нагрева при выходе на стационарный температурный режим, предохраняя зеркало от возможного запыления продуктами сублимации при предельных температурах эксперимента. Ловитель *2* поднимает печь после падения обратно в исходное состояние.

Регистрируемый поток излучения фокусируется на входную щель *13* быстродействующего спектрометра *17*, затем проходит через небольшое отверстие в плоском зеркале *14* и падает расходящимся пучком на сферическое зеркало *15*, которое возвращает регистрируемый поток по направлению главной оптической оси в виде параллельного пучка. Он отражается от плоских зеркал *14* и *26* и проходит через диспергирующую призму *25*, разлагаясь в спектр. Разложенный в спектр поток излучения проходит через горизонтальный вырез в зеркале *23* и фокусируется в плоскости сканирующего диска *22*. Этот диск обеспечивает скоростное сканирование спектра с помощью 100 отверстий в виде щелей шириной 0.4 мм и высотой 3.5 мм, расположенных по спирали. Щели расположены таким образом, что за один полный оборот из сканируемого спектра выделяется 100 близко расположенных друг к другу спектральных участков. Частота сканирования составляет 50 спектров в секунду, а охватываемый спектральный интервал простирается от 1.5 до 5.5 мкм. Благодаря полной симметрии обеих половин двойного монохроматора выделяемые спектральные пучки из любого участка спектра собираются после отражения от плоского зеркала *19* ахроматизированной линзовой системой *18* на площадку приемника инфракрасного излучения *20*.

Для автоматической записи и расшифровки спектра по длинам волн в спектрометре установлены специальные оптические датчики *16* и *21*, каждый из которых представляет собой пару светодиод – фотодиод. Оптический датчик начала спектра *21* благодаря наличию специального отверстия, просверленного в диске *22*, формирует сигнал начала сканирования спектра. По краю сканирующего диска *22* просверлено 100 отверстий диаметром 0,4 мм, причем каждое отверстие соответствует своей щели. Эти отверстия совместно с датчиком длин волн *16* формируют импульсы, которые синхронизированы во времени со спектральными сигналами, выделяемыми соответствующими щелями.

Работа стенда полностью автоматизирована с использованием компьютера и функциональной модульной системы КАМАК.

При определении $\bar{k}$ и D на основе измерений излучательной способности образцов различных толщин сложным вопросом является измерение малых величин излучательной способности, которые имеют место в области слабого поглощения, где энергия излучения материала существенно меньше энергии излучения черного тела. Для повышения точности измерения малой излучательной способности разработано специальное устройство. С помощью этого устройства в процессе скоростного сканирования из спектра излучения образца выделяется участок с малым сигналом, который затем усиливается с прецизионным коэффициентом усиления, большим, чем при измерении сигнала от модели черного тела.

4 .ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОНДУКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Помимо оптических свойств для расчета РКТ в полупрозрачных волокнистых рассеивающих материалах нужно располагать данными по их кондуктивной теплопроводно-

сти Λ_c. При низких температурах, когда вклад излучения в перенос энергии мал, такие данные могут быть получены обычными методами измерения коэффициента теплопроводности, но в области высоких температур, где и имеет место РКТ, величина Λ_c может быть получена только путем решения той или иной обратной задачи РКТ. Схема, отражающая методологию получения данных по Λ_c, показана в средней части рис. 2.

Радиационно-кондуктивный теплоперенос в волокнистых теплоизоляционных материалах исследуется на установке для измерения коэффициента теплопроводности, базирующейся на использовании метода плоских температурных волн [19-21]. Схема установки показана на рис. 5.

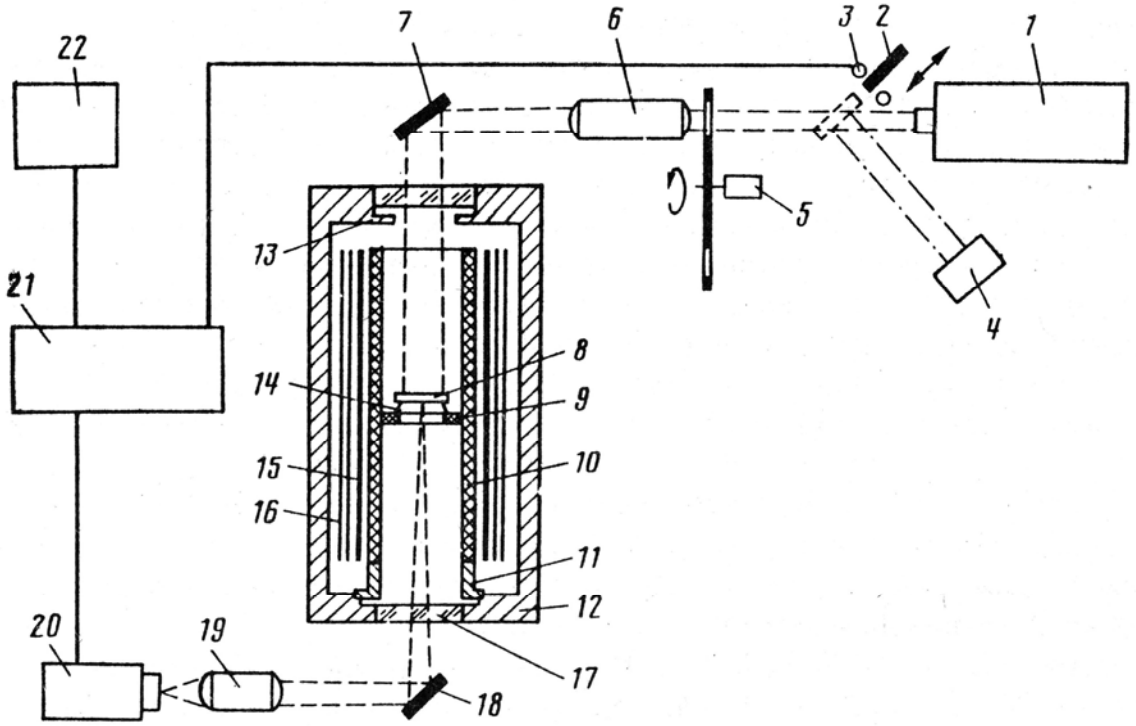


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для определения коэффициента теплопроводности: 1 – CO_2 лазер, 2 – отсекатель лазерного излучения, 3 – оптронная пара, 4 – измеритель мощности лазерного излучения, 5 – модулятор, 6 – объектив, 7, 18 – плоские зеркала, 8 – образец, 9 – кольцо, 10 – алундовая труба, 11 – опора, 12 – вакуумная камера, 13 – диафрагма, 14 – молибденовые иглы, 15 – нагреватель, 16 – тепловые экраны, 17 – окно, 19 – оптическая система, 20 – приемник инфракрасного излучения, 21 – крейт с модулями КАМАК, 22 – компьютер.

Рабочий участок установки находится в водоохлаждаемой вакуумной камере *12*. Исследуемый образец *8*, имеющий форму диска диаметром 30 мм, устанавливается горизонтально на трех молибденовых иглах *14*, закрепленных в алундовом кольце *9*. Кольцо располагается в центре алундовой трубы *10*, окруженной молибденовым нагревателем *15*, изготовленным в виде трубы диаметром 45 мм и длиной 310 мм, что обеспечивает равномерность нагрева образца до любой заданной температуры в интервале 600 – 2000 К. Алундовая труба *10* служит защитой образца и окна *17* от запыления испаряющимися при нагреве после разгерметизации камеры оксидами молибдена. Кроме того, эта труба обеспечивает равномерность температурного поля и создает необходимую тепловую инерцию печи. Для уменьшения тепловых потерь нагреватель окружен молибденовыми экранами *16*. В качестве источника теплового потока, периодически воздействующего на верхнюю поверхность образца, используется CO_2 лазер *1* мощностью 45 Вт. П-образная форма импульсов периодического воздействия формируется с помощью отсекателя лазерного излу-

чения *2*, который по команде от автоматизированной системы сбора данных и управления экспериментом *21*, *22* через определенные промежутки времени перекрывает излучение лазера, направляя его на измеритель мощности *4*. Изменения плотности теплового потока осуществляются сменой на модуляторе *5* дисков, имеющих различное количество одинаковых по диаметру отверстий и вращающихся с большой частотой, превышающей частоту периодического теплового потока более чем в 1000 раз. Это позволяет пренебречь периодическим характером изменения потока, падающего на образец, и считать плотность потока постоянной и равной средней плотности. Благодаря использованию двухлинзового объектива *6*, изготовленного из кристаллов KCl, греющее лазерное излучение перекрывает всю верхнюю поверхность образца.

Регистрация колебаний температуры на противоположной поверхности образца производится приемником инфракрасного излучения *20*, на который излучение направляется изготовленной из фторида кальция оптической системой *19,* имеющей в своем составе сменный инфракрасный фильтр. Выбор приемника излучения и инфракрасного фильтра определяется оптическими свойствами исследуемого материала.

Сигнал с приемника излучения после аналоговой фильтрации поступает на 14-ти разрядный аналого-цифровой преобразователь системы автоматизации. В эту же систему поступают сигналы от установленной в отсекателе лазерного излучения оптронной пары *3*, фиксирующей моменты срабатывания отсекателя.

Излучение CO_2 лазера поглощается в очень тонком приповерхностном слое, и по образцу проходит тепловая волна. Волны создаются в области низких частот, обычно в интервале 0.1…5 Гц. В эксперименте измеряется разность фаз $\varphi(\omega) = f_1(Pd, Bi)$ между колебаниями падающего на образец потока лазерного излучения и колебаниями температуры на противоположной поверхности, а также амплитуда колебаний $A(\omega) = f_2(Pd, Bi)$ на этой поверхности. Эксперименты проводятся на разных частотах ω с образцами разных толщин *H*. При прямоугольной модуляции падающего потока для исследования сигнала на различных частотах может быть использован гармонический анализ Фурье, причем для импульсов с отношением времени нагрева к периоду, равным 0.25, при определении $\varphi(\omega)$ и $A(\omega)$ могут быть использованы первая, вторая и третья гармоники одновременно. Величина истинного коэффициента теплопроводности рассчитывается как результат решения обратной задачи совместного радиационно-кондуктивного теплопереноса в режиме температурных волн с использованием диффузионной модели переноса излучения [22] и данных по оптическим свойствам, полученным для тех же образцов с помощью методик, описанных выше.

5 .ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН

Правая часть рис. 2 и средняя часть этого рисунка, относящаяся к расплаву, отражают этап, который важен для расчета РКТ в условиях воздействия на волокнистый теплоизоляционный материал концентрированного лазерного излучения, когда на поверхности образуется аблирующий слой расплава. В этом случае, помимо оптических свойств и кондуктивной теплопроводности, нужно знать еще оптические и теплофизические свойства расплава. Λ_c расплава может быть определен тем же методом температурных волн, которым определялся коэффициент теплопроводности твердой волокнистой теплоизоляции. Гораздо сложнее определить оптические свойства расплава. При определении оптических свойств расплава из-за высоких температур практически невозможно держать расплав в каких-либо кюветах с прозрачными окнами. Расплав может быть исследован только в виде бассейна, созданного на поверхности исследуемой волокнистой теплоизоляции путем локального плавления. Из оптических свойств расплава в области полупрозрачности обычно достаточно определить лишь зависимость коэффициента поглощения от длины волны и температуры, поскольку показатель преломления меняется при плавлении

обычно не сильно, для твердой фазы он, как правило, хорошо известен, а поправку вследствие изменения плотности при плавлении нетрудно ввести.

Метод измерения коэффициента поглощения расплава основан на использовании периодического нагрева поверхности расплава концентрированным излучением CO_2 лазера [23, 24]. Температурные колебания в приповерхностном слое расплава вызывают колебания интенсивности выходящего из этого слоя излучения. Для определения коэффициента поглощения $k = f(\lambda, T)$ необходимо нагреть расплав до нужной температуры, создать температурные волны в области частот 0.5 – 400 Гц, измерить сдвиг фаз между колебаниями греющего лазерного излучения и выходящего теплового излучения для набора ряда дискретных длин волн в области полупрозрачности, решить обратную задачу РКТ, сравнивая измеренные значения с расчетными, полученными как результат численного моделирования. Метод использует высокоскоростную синхронную регистрацию осциллирующей части выходящего теплового излучения и излучения греющего лазера и цифровой спектральный анализ зарегистрированных сигналов, обеспечивает выбор частоты колебаний греющего излучения таким образом, чтобы длина тепловой волны была много меньше толщины расплава, позволяет измерять большие коэффициенты поглощения $10^2 – 10^4$ $см^{-1}$, что недоступно для других методов, полностью исключает химическое взаимодействие расплава с материалом тигля.

В области сильного поглощения расплава (область непрозрачности) в качестве основной характеристики достаточно измерить нормально-полусферическую отражательную способность $R_{nh} = f(\lambda, T)$ традиционными методами.

Заключение

Представленная выше комплексная методология исследований оптических свойств и коэффициента теплопроводности волокнистых теплоизоляционных материалов и реализующая ее экспериментальная база создавались в течение длительного периода времени в Лаборатории оптических свойств Института высоких температур РАН. Большой вклад в эту работу внесли к.ф.-м.н. С.В. Степанов, к.ф.-м.н. А.В. Галактионов, к.т.н. В.С. Дождиков, С.С. Моисеев, В.Е. Титов, С.А Улыбин и А.П. Чернышев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer, 4-th edition / New York: Taylor & Fransis, 2002, P. 560-571.
2. Оцисик М.Н. Сложный теплообмен / М.: Мир, 1976, с. 269-273.
3. Modest M.F. Radiative Heat transfer / London: Academic Press, 2003, P. 269-271.
4. Burger T., Kuhn J., Fricke J. NIR radiative transfer investigation to characterize pharmaceutical powders and their mixtures // J. Near Infrared Spectrosc. 1998. V. 6. P. 33-40.
5. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно неоднородных средах. Т. 1. / М.: Мир, 1981. –280 с.
6. Петров В.А., Степанов С.В. Обратные задачи переноса излучения в сильнорассеивающих слабопоглощающих твердых материалах // Известия СО АН СССР, Сер. Техн. науки. 1987. Т. 2. С. 21-28.
7. Галактионов А.В., Петров В.А., Степанов С.В. Радиационно-кондуктивный перенос энергии в сильно рассеивающих твердых материалах / В сб.: Тепломассообмен – ММФ: Проблемные доклады Минского Международ. Форума (24-27 мая 1988 г.), с. 208-222.
8. Степанов С.В. Коэффициент поглощения многофазных материалов // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. №1. С. 180-182.
9. Moiseev S.S., Petrov V.A., Stepanov S.V. Measurement of optical properties of highly scattering ceramic materials // Int. J. Thermophys. V. 11. No. 3. P. 587-596.

10. Степанов С.В., Берковский М.А. Радиационные характеристики плоского слоя сильно рассеивающей слабо поглощающей среды с произвольным характером отражения на границах // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 2. С. 346-355.
11. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Метод определения эффективного коэффициента поглощения и коэффициента диффузии излучения в сильно рассеивающих материалах. Теория // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 2. С. 331-337.
12. Moiseev S.S., Petrov V.A., Stepanov S.V. Optical properties of high-temperature fibrous silica thermal insulation // High Temperatures – High Pressures. 1992. V. 24. P. 391-402.
13. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Метод определения эффективного коэффициента поглощения и коэффициента диффузии излучения в сильно рассеивающих материалах. Эксперимент // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 461-467.
14. Petrov V.A. Solution of inverse problems of radiation transfer in semitransparent scattering materials based on the radiation diffusion approximation // High Temperatures – High Pressures. 1994. V. 26. P. 339-351.
15. Moiseev S.S., Petrov V.A., Stepanov S.V. Use of a radiation diffusion model for determination of optical and thermal radiative properties of anisotropic silica fiber thermal insulation // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. No. 2. P. 515-525
16. Дождиков В.С., Петров В.А. Развитие метода скоростной спектрометрии для исследования излучательной способности неэлектропроводных материалов при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. №4. С. 628-634.
17. Дождиков В.С., Петров В.А. Метод скоростной спектрометрии для исследования излучательной способности полупрозрачных материалов в широком диапазоне изменения ее величины // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 628-634.
18. Dozhdikov V.S., Petrov V.A. New experimental facility for the measurement of total and spectral emissivities of various thermal protection materials and coatings at high temperatures // High temperatures-High Pressures. 1995/1996. V. 27/28. P. 411-422.
19. Петров В.А., Улыбин С.Ал. Измерение температуропроводности теплоизоляционных материалов методом температурных волн при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 6. С. 1102-1110.
20. Галактионов А.В., Петров В.А., Степанов С.В., Улыбин С.Ал. Метод температурных волн для теплоизоляционных материалов // Инж.-физ. журнал. 1993. Т. 64. № 1. С. 81-87.
21. Галактионов А.В., Петров В.А., Степанов С.В., Улыбин С.Ал. Сравнительный анализ двух модификаций метода температурных волн для измерения температуропроводности теплоизоляционных материалов // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 5. С 817-820.
22. Просунцов П.В., Степанов С.В. Совместный радиационно-кондуктивный теплоперенос в плоском слое сильно рассеивающей среды в режиме температурных волн / В сб.: Тепломассообмен – ММФ-92. Минск: ИТМО. 1992. Т. 2. С. 76-82.
23. Воробьев А.Ю., Галактионов А.В., Петров В.А., Титов В.Е., Чернышев А.П. Установка для определения коэффициента поглощения методом температурных волн // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 4. С 642-648.
24. Vorobyev A.Yu., Petrov V.A., Titov V.E., Chernyshev A.P Measurement of the absorption coefficient of liquid alumina by the thermal waves technique // High Temperatures - High Pressures. 1999. V. 31. P. 227-234.

УДК 536.21

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кириллов В. Н.
ФГУП «ВИАМ», Россия, г. Москва

Теплофизические характеристики (ТФХ) в силу своей информативности широко используются при разработке новых полимерных материалов и их использовании в узлах конструкций авиационной техники. В одних случаях построение математической модели материала дает возможность расчетным путем оценить значения ТФХ при экстремальных температурах, которые нельзя осуществить в экспериментальных установках, или рассчитать эффективные характеристики многокомпонентного материала. В других случаях высокая чувствительность теплофизических характеристик позволяет получить информацию о структуре материала. Методы линейной дилатометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамической механической спектрометрии используются для исследования структуры и фазовых переходов полимерных материалов, в частности, для кремнийорганических эластомеров, полиэтилена и др. Обнаруженный при проведении этих исследований спектр релаксационных и фазовых переходов позволяет оптимизировать состав материалов этого класса. Измерение теплопроводности двуосноориентированного полиметилметакрилата, широко используемого при изготовлении авиационных фонарей, позволило определить начало разрыва полимерных цепей, происходящих при ориентации материала, и определить тем самым его предельно допустимую степень ориентации.

Теплофизические методы (методы дилатометрии, динамического механического анализа) находят широкое применение при исследовании климатической стойкости полимерных композиционных материалов и при отработке технологических процессов получения материалов с повышенной климатической стойкостью. В частности, при повышенной влажности и температуры в полимерной матрице могут протекать процессы пластификации, в результате которых происходит снижение прочностных свойств материала, а область стеклования, определяющая зону работоспособности материала в конструкции, перемещается в область более низких температур. Влага, проникая в объем связующего, облегчает подвижность макроцепей полимера и вызывает эффект набухания, при котором увеличивается свободный объем и происходит структурная упорядоченность макромолекул связующего. Благодаря этому создаются дополнительные возможности для достижения более полной степени отверждения. Эффект зависит от наличия активных групп в связующем, количества сорбированной влаги и температуры среды.

Теплофизические характеристики используются и при разработке метода численного моделирования процесса отверждения полимерных композиционных материалов с целью выбора оптимальных режимов формования изделий любой толщины. Одними из основных параметров построенной математической модели процесса отверждения являются характеристики материала, как в отвержденном состоянии, так и в неотвержденном, а также в процессе отверждения. К ним относятся: ТФХ материала $C(T,\beta,\gamma)$, $\lambda(T,\beta,\gamma)$ в зависимости от температуры T, степени отверждения β и содержания связующего γ, мощность тепловыделений $W(t)$, полный тепловой эффект $Q_{\text{п}}$, кинетические характеристики, т.е. энергия активации процесса отверждения $E(\beta)$, кинетическая функция $\varphi(\beta)$, включающая в себя скорость и порядок химической реакции, а при необходимости и реологические характеристики, т.е. энергия активации E_{μ} и эффективная вязкость связующего $\widetilde{\text{м}}(\text{в})$ при отверждении. Метод позволяет рассчитывать температурно-конверсионные поля при отверждении композитов, анализировать неравномерность отверждения, оценивать преимущества и недостатки используемого режима отверждения для данного материала и выбирать правильную стратегию оптимизации температурно-временного режима отверждения толстостенных изделий.

УДК 536.21

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Ивлиев А. Д.

Российский государственный профессионально-педагогический университет
Россия, Екатеринбург

1. Введение. Нестационарные методы исследования теплофизических свойств (ТФС) веществ получили широкое развитие в середине XX века. Среди особенностей, способствовавших распространению этого метода, можно отметить возможность проведения исследований на образцах малых размеров в широком интервале температур. Анализ нестационарных тепловых задач показывает, что процесс распространения температурных (тепловых) возмущений (процесс нестационарной теплопроводности) определяется температуропроводностью *a* вещества, которая определяется соотношением [1, 2]

$$a = \frac{\lambda}{C^{УД}\gamma}, \tag{1}$$

где λ - теплопроводность, $C^{УД}$ – удельная теплоемкость, γ – плотность вещества. Кроме температуропроводности в нестационарном эксперименте могут быть установлены значения теплоемкости $C^{УД}$ и тепловой активности *g*, рассчитываемой по формуле

$$g = \sqrt{\lambda C^{УД}\gamma}\,. \tag{2}$$

В рассматриваемом случае на исследуемый образец воздействует поток тепла *q(t),* интенсивность которого изменяется во времени по периодическому закону. В конечном итоге расчет ТФС исследуемого вещества определяется по параметрам температурной волны в образце. Как правило, эти параметры измеряются в квазистационарном режиме, т.е. когда средние значения температуры перестают изменяться во времени (регулярный режим третьего рода [3]). Анализу подобных экспериментальных методик посвящено большое количество работ (см., например [3-10]). В данной работе мы будем рассматривать в основном методы и установки, разработанные в Екатеринбургской (Свердловской) научной школе, во главе которой стояли член-корреспондент АН СССР Гельд П.В. и профессор Зиновьев В.Е.

2. Методика исследований. В основу работы установок положен метод температурных волн [11] базирующийся на теории распространения модулированного теплового потока в образце. Одной из простейших моделей является распространение плоской температурной волны через бесконечную однородную пластину толщиной *l* [12], рис. 1. На первую (левую) поверхность пластины воздействует тепловой поток *q*(*t*), изменяющийся по периодическому закону

$$q(t) = \overline{q} + \Delta q(t)\,, \tag{3}$$

где $\overline{q}$ – постоянная и $\Delta q(t)$ – переменная составляющие теплового потока, *t* – время.

При малых амплитудах колебаний температуры $\Delta q << \overline{q}$ уравнение теплопроводности и граничные условия линеаризуются. Благодаря этому возникает возможность анализировать процесс распространения температурной волны на примере гармонического воздействия, имея в виду, что в случае необходимости можно разложить входной сигнал в гармонический ряд и найти результат для каждой из гармоник входного сигнала.

Используя понятия теории гармонических волн, отметим, что на второй (правой) поверхности пластины будут наблюдаться колебания температуры $\Delta\theta(t)$, сдвинутые по фазе на величину φ по отношению к колебаниям теплового потока $\Delta q(t)$ и имеющие амплитуду $\Delta\theta$.

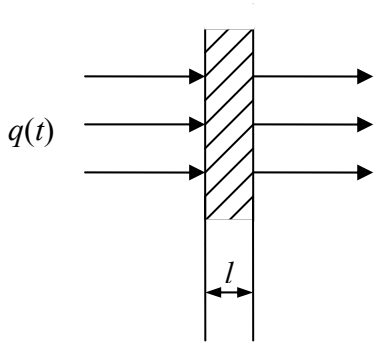


Рис.1. Одномерная тепловая модель

Фазу сигнала можно вычислить по следующей формуле [11, 12]:

$$tg\varphi = \frac{Bi_1 Bi_2 (b_1 - b_2) - 2\frac{k}{\sqrt{2}}(Bi_1 + Bi_2)b_4 - k^2(b_1 + b_2)}{Bi_1 Bi_2 (b_1 + b_2) + 2\frac{k}{\sqrt{2}}(Bi_1 + Bi_2)b_3 + k^2(b_1 - b_2)}, \tag{4}$$

где

$$k^2 = \frac{\omega l^2}{a} = Pd \tag{5}$$

– число Представительства;

$$Bi_1 = \frac{\alpha_1 l}{\lambda},\ Bi_2 = \frac{\alpha_2 l}{\lambda} \tag{6}$$

– число Био;

$$\alpha_1 = 4\varepsilon\sigma\bar{\theta}_1^3 + \frac{\lambda_c}{L_1},\ \alpha_2 = 4\varepsilon\sigma\bar{\theta}_2^3 + \frac{\lambda_c}{L_2} \tag{7}$$

– коэффициенты теплообмена;

$$\begin{aligned} b_1 &= \mathrm{sh}\frac{k}{\sqrt{2}}\cos\frac{k}{\sqrt{2}},\ b_2 = \mathrm{ch}\frac{k}{\sqrt{2}}\sin\frac{k}{\sqrt{2}}, \\ b_3 &= \mathrm{ch}\frac{k}{\sqrt{2}}\cos\frac{k}{\sqrt{2}},\ b_4 = \mathrm{sh}\frac{k}{\sqrt{2}}\sin\frac{k}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{8}$$

– безразмерные коэффициенты; λ – коэффициент теплопроводности пластины (исследуемого образца); λ_c – эффективный коэффициент теплопроводности среды, в которой находится пластина (образец), $\bar{\theta}_1$ и $\bar{\theta}_2$ - средние температуры первой и второй поверхностей образца; L_1 и L_2 – расстояния от первой и второй поверхностей образца до соответствующих границ ячейки, в которой находится образец.

Результат (4) достаточно сложен для практического использования. Однако при малых теплообменах

$$Bi_1 \approx Bi_2 = Bi \le 0{,}01 \tag{9}$$

и при

$$k \geq 1{,}6 \tag{10}$$

величина сдвига фаз практически не зависит от теплообмена на границах образца. Изменение числа Био от 0 до 0,01 при условии (10) приводит к изменению сдвига фаз не более, чем на 1%. В этих условиях можно вместо (4) использовать простую аппроксимацию [12]

$$\varphi = -(\frac{\pi}{4} + \frac{k}{\sqrt{2}}) . \tag{11}$$

Отрицательный знак φ свидетельствует о запаздывании температурной волны. Обычно знак не принципиален, потому формулу (11) записывают

$$k = \sqrt{2}(|\varphi| - \frac{\pi}{4}), \tag{12}$$

откуда, зная взаимосвязь (5) можно вычислить температуропроводность

$$a = \frac{\omega l^2}{k^2} . \tag{13}$$

Основной измеряемой величиной является сдвиг фазы φ между колебаниями температуры второй поверхности образца и колебаниями теплового потока.

Амплитуду колебаний температуры второй поверхности образца можно определить по формуле [6]

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0 F(k, Bi_1, Bi_2) , \tag{14}$$

где

$$\Delta\theta_0 = \frac{\Delta q}{C^{УД}\omega l\gamma} , \tag{15}$$

а функция $F(k, Bi_1, Bi_2)$ для случая малого теплообмена ($Bi_1 = Bi_2 = 0$) есть

$$F(k,0,0) = \frac{k}{\sqrt{\mathrm{sh}^2\frac{k}{\sqrt{2}} + \sin^2\frac{k}{\sqrt{2}}}} . \tag{16}$$

Полученные соотношения позволяют по величине амплитуды колебаний температуры $\Delta\theta$ и по величине фазового запаздывания φ (11) рассчитать теплоемкость

$$C^{УД} = \frac{\Delta q(\sqrt{2}(|\varphi| - \frac{\pi}{4}))}{\Delta\theta\gamma\omega l\sqrt{\mathrm{sh}^2(|\varphi| - \frac{\pi}{4}) + \sin^2(|\varphi| - \frac{\pi}{4})}} . \tag{17}$$

Одномерная теория предполагает наличие образца и теплового потока с бесконечными поперечными размерами. Практически это требование выполнить не удается. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса о том, как распространяется температурная волна в двухмерной системе.

Нами была рассмотрена двухмерная тепловая модель [13, 14], представленная на рис. 2. В цилиндрической ячейке 1 находится цилиндрический образец 2.

На центральную область первого (левого) основания цилиндра воздействует тепловой поток $q(t)$, изменяющимся по закону (3), на второй (правой) области второго основания цилиндра будем наблюдать запаздывающие колебания температуры $\Delta\theta$(t).

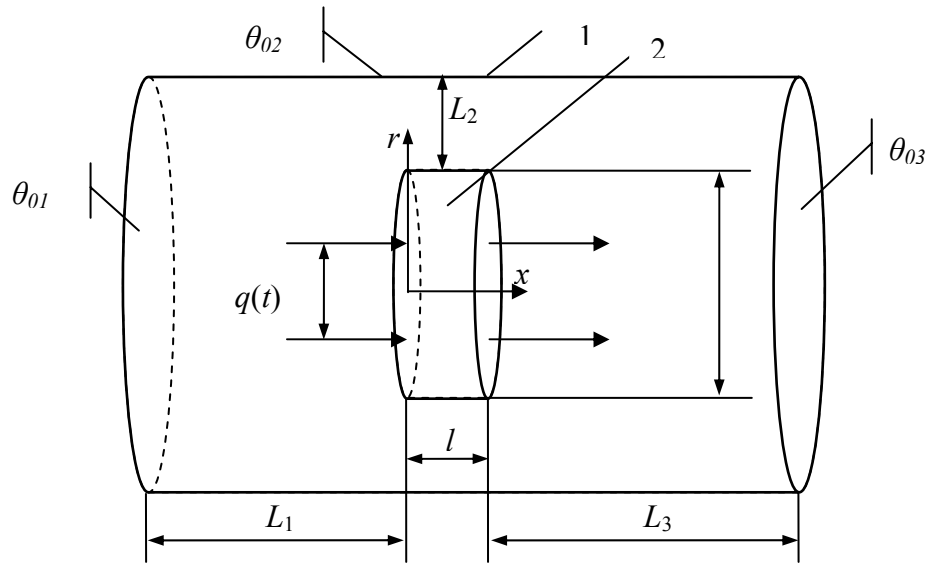


Рис. 2. Двухмерная тепловая модель

Рассмотрена следующая математическая задача:

$$a\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2}+\frac{1\partial\theta}{r\partial r}+\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)=\frac{\partial\theta}{\partial t}. \tag{18}$$

$$\begin{cases} x=0: & -\lambda\dfrac{\partial\theta}{\partial x}+\sigma\varepsilon(\theta_1^4-\theta_{01}^4)+\dfrac{\lambda_c(\theta_1-\theta_{01})}{L_1}=\begin{cases} q(t), & 0\le r\le d \\ 0, & d<r\le d \end{cases} \\ r=R: & -\lambda\dfrac{\partial\theta}{\partial x}+\sigma\varepsilon(\theta_2^4-\theta_{02}^4)+\dfrac{\lambda_c(\theta_2-\theta_{02})}{L_2}=0 \\ x=l: & -\lambda\dfrac{\partial\theta}{\partial x}+\sigma\varepsilon(\theta_3^4-\theta_{03}^4)+\dfrac{\lambda_c(\theta_3-\theta_{03})}{L_3}=0 \end{cases} \tag{19}$$

где x и r – текущие координаты; a, λ – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности исследуемого образца, l и R – высота и радиус цилиндра (образца); b – радиус теплового потока; λ_C – эффективный коэффициент теплопроводности среды в которой находится образец; L_i и θ_i (i=1, 2, 3) – расстояние от цилиндра до стенок камеры и температура последних; σ, ε – соответственно постоянная Стефана-Больцмана и коэффициент излучения материала образца.

Решение уравнения (18) с граничными условиями (19) позволяет получить формулу для расчета сдвига фазы колебаний температурной волны по отношению к фазе колебаний теплового потока

$$\varphi=\operatorname{arctg}\frac{\operatorname{Im}\Delta\dot{\theta}}{\operatorname{Re}\Delta\dot{\theta}}, \tag{20}$$

где $\Delta\dot{\theta}$ – комплексная амплитуда переменной составляющей температуры, и формулу для расчета амплитуды колебаний температуры

$$\Delta\theta\equiv\left|\Delta\theta(r,x)\right|=\sqrt{(\operatorname{Im}\Delta\dot{\theta})^2+(\operatorname{Re}\Delta\dot{\theta})^2}. \tag{21}$$

Практический интерес представляют результаты (20) и (21) для центральной точки второй поверхности образца. Эти выражения, однако, содержат много переменных и предполагают сложную процедуру проведения измерений. Анализ этих формул показывает, что при достаточно высоких частотах температурных волн можно и в двухмерной задаче пользоваться решениями (11) и (16), т. е. использовать решения, справедливые для адиабатных условий. В частности, если R/l=5, b/R=0,6, а Bi<0,012 то формулой (11) можно пользоваться при k>2. Формула (16) оказывается справедливой в двухмерном приближении, если R/l=5, b/R=0,6, Bi<0,012, k>2,5.

Введенное ограничение на величину числа Био является причиной того, что толщина образца должна быть достаточно малой (6). Данное обстоятельство само по себе не является помехой при построении измерительных систем. Наоборот, часто исследуемое вещество изготавливается в таких количествах и формах, что использование стационарных методов становится принципиально невозможным. Однако, существуют и такие случаи, когда это ограничение создает принципиальные проблемы, например, в случае исследования свойств веществ с крупными неоднородностями.

Адиабатная модель позволяет существенно упростить процесс измерения. Практически она становится такой же, что и в рамках одномерной модели. Для вычисления a и $C^{уд}$ необходимо экспериментальным путем найти значения φ и $\Delta\theta$.

Данные результаты имеют большое практическое значение. Они устанавливают границы применяемости адиабатного варианта одномерной теории в случае, когда распространение температурной волны двухмерно. Использование одномерной теории существенно проще, поскольку требует знания амплитуды $\Delta\theta$ и фазы φ колебаний температуры второй поверхности объекта только на одной частоте в одной (центральной) точке второй поверхности образца, а расчет теплофизических параметров a и $C^{уд}$ позволяет производить по формулам (12)-(13) и (17). В этом случае измерения будут сопровождаться и наименьшей аппаратной ошибкой.

Рассмотренная двухмерная методика позволяет провести измерения и в общем случае, когда адиабатное приближение будет неоправданным. В общем случае эти измерения следует сделать на нескольких частотах теплового потока. Таким образом, будет получена система линейно независимых уравнений, решив которую, можно определить искомые теплофизические параметры. Естественно, что подобные измерения будут сопровождаться большей аппаратной погрешностью.

Анализ показал, также, что источником информации, позволяющим установить значения теплофизических характеристик исследуемого вещества, может быть и первая (левая на рис. 2) поверхность цилиндрического образца [15]. Так по фазе колебаний температуры первой поверхности может быть рассчитана температуропроводность. Данный вариант представляет интерес потому, в частности, что может быть реализован на образцах, которые в рамках рассматриваемой модели могут считаться полубесконечными средами. Иными словами, для этого метода нет необходимости изготавливать специальный образец, имеющий форму плоскопараллельной пластины, а можно проводить измерения на любой открытой поверхности образца. Данный вариант метода температурных волн оказался полезен при изучении свойств жидкостей, а также веществ, свойства которых могут изменяться на весьма малых расстояниях (например, наноматериалов).

Следует отметь, что кроме рассмотренных моделей, большое значение имеют и модели вещества, свойства которого могут изменяться во времени, например, за счет протекания фазовых превращений. Параметры протекания фазовых переходов определяются температурой, и следовательно, температурной волной. В этом случае за счет проведения измерений на различных частотах температурных волн можно получить уникальную информацию об особенностях протекания данных превращений. В настоящей работе мы не будем останавливаться на этих вопросах.

3. **Экспериментальные установки**. Анализ методических проблем позволил определить структуру экспериментальной установки и сформулировать требования к ее отдельным узлам [11]. На рис. 3 представлена обобщенная блок-схема экспериментальной установки.

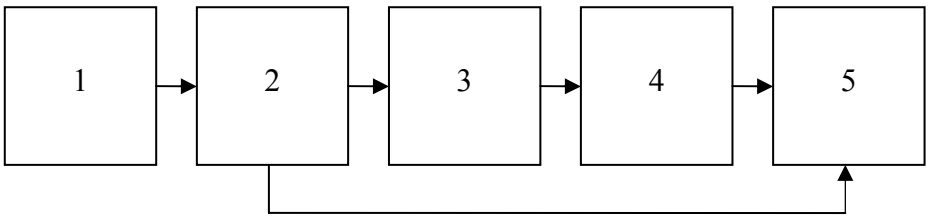


Рис. 3. Обобщенная блок-схема установки

На этой схеме блок 1 – источник теплового потока (в наших установках это либо электронная пушка, либо оптический квантовый генератор – ОКГ); блок 2 - модулятор излучения и формирователь опорного напряжения, блок 3 – исследуемый образец, блок 4 - преобразователь теплового сигнала в электрический (фотодатчик, термопара), блок 5 – устройство обработки сигнала и расчета теплофизических характеристик. Каждый из блоков этой схемы неоднократно изменялся на протяжении полувека. Естественно, что кроме блоков, рассмотренных выше и предназначенных непосредственно для проведения измерений теплофизических характеристик, в установках имеются и многие другие системы (в частности система оценки средней температуры образца). Эти вспомогательные системы в настоящей работе не рассматриваются.

Рассмотрим в общих чертах конструкцию установок, **использующих ОКГ для возбуждения температурной волны** в плоскопараллельном образце [11]. Работа установок происходит следующим образом. ОКГ (блок 1, рис. 3) (лазер) типа ЛГН-701 создает непрерывное излучение на длине волны 10,6 мкм мощностью 50-100 Вт. Эффективный диаметр теплового потока составляет 7…8 мм. Модулятор (блок 2) представляет собой вращающийся диск с двумя отверстиями, на выходе которого излучение превращается в поток импульсов, длительность которых равна паузе между ними. Скорость вращения диска, а значит, и частота импульсов изменяются с помощью системы регулирования и стабилизации частоты вращения в диапазоне 5-80 Гц. Импульсы излучения через вакуумный оптический ввод попадают в вакуумную камеру и воздействуют на первую плоскую поверхность образца (блок 3). Образец расположен перпендикулярно плоскости чертежа. Он представляет собой пластину с поперечным размером 12…15 мм и толщиной в диапазоне 0.3-3 мм. Вакуумная камера снабжена системой вакуумных насосов и подачи благородного газа. Вакуумными насосами создается разряжение до 10^{-3} Па. Благородный газ (гелий или аргон) запускается с избыточным давлением 10^5 Па. Вакуумная камера снабжена нагревателем, который представляет собой электрическую печь сопротивления, позволяющую нагревать образец до температуры 2300 К.

Не смотря на то, что на образец воздействует тепловой поток, изменяющийся во времени скачкообразно (импульсно), полезная информация заключается в гармонической температурной волне (первой гармонике модулирующей функции). Остальные гармоники в рамках линейного приближения распространяются независимо, и в дальнейшем отфильтровываются в процессе обработки полезного сигнала.

Колебания центральной области второй поверхности образца при помощи фотодатчика или термопары (блок 4) превращаются в электрический сигнал. Термопара типа ВР 5/20, используемая в качестве датчика температуры, изготавливается из проводников диаметром 50 мкм и приваривается ко второй поверхности образца без спая [16]. Амплитуда температурной волны не превышает 1 К. Электрический сигнал фотодатчика (или

термопарного датчика) поступает в устройство обработки сигнала и расчета теплофизических характеристик (блок 5).

Работа модулятора (блок 2) жестко связана с функционированием генератора опорного напряжения (ГОН). В зависимости от типа установки ГОН создает либо синусоидальный электрический сигнал с частотой первой гармоники импульсов излучении (т. е. первой гармоники температурной волны), либо импульсный сигнал, следующий один раз за период. Опорное напряжение несет информацию о фазе теплового потока, воздействующего на первую поверхность образца. Использование того или иного типа опорного напряжения связано с особенностями процесса обработки сигналов в блоке 5.

Устройство обработки сигнала и расчета теплофизических характеристик (блок 5) представляет собой персональную ЭВМ, которая производит расчет амплитуды и фазы полезного сигнала в соответствии с квазиоптимальными алгоритмами. Эти алгоритмы, представляющие собой преобразование Фурье, позволяют определить параметры сигналов в условиях действия значительных помех. Затем в ЭВМ происходит расчет теплофизических характеристик образца. На данных установках производится измерение температуропроводности и относительной теплоемкости. Измерения абсолютной теплоемкости не выполняются из-за большой погрешности, с которой может быть оценена величина теплового потока, поглощенного образцом. Установки обеспечивают измерение теплофизических свойств твердых, непрозрачных для излучения лазера веществ в диапазоне температур от 300 до 2300 К. Температуропроводность измеряется с общей погрешностью 2 %, а относительная теплоемкость – 3,2% (приведены средние квадратичные значения).

Рассмотрим установку с **электронным возбуждением температурной волны**. Электронный нагрев представляет большой интерес из-за возможности сравнительно простого управления величиной электронного потока, воздействующего на образец. В данной установке блоки 1 и 2 (рис. 3) объединены в один блок создания модулированного электронного потока и формирования опорного напряжения. В этой установке используется модуляция электронного потока двумя сигналами. При этом, во-первых, мощность электронного потока непрерывно возрастает, благодаря чему плавно повышается средняя температура образца. Во-вторых, мощность модулируется по синусоидальному закону, благодаря чему в образце возбуждается гармоническая температурная волна. Такой тепловой поток позволяет организовать измерения в режиме субсекундного нагрева [17], что в условиях электронного нагрева, осуществляемого в вакууме, существенно. Действительно, как уже отмечалось, измерения в вакууме при высоких температурах сопровождаются сублимацией образца. Скорость сублимации невелика, поэтому, если измерение провести быстро, то масса и геометрические размеры образца останутся практически без изменения. По мнению авторов [17] таким методом можно измерить свойства образца при его плавлении и даже в жидкой фазе. В данной установке применяется фотоэлектрический датчик полезного сигнала (блок 4, рис. 3). Измерительная аппаратура (блок 5) представляет собой персональную ЭВМ. Усреднение сигнала при обработке происходит за один период (при динамическом методе сигнал не повторяется).

Скорость монотонного нарастания температуры в установке может изменяться от 0 до 100 К/с, а частота температурной волны может изменяться от 4 до 400 Гц. Измерения можно проводить в обычном (квазистатическом) и динамическом режимах. Толщины электропроводящих образцов составляют величины от десятых долей до примерно 1.5 мм. Рабочий диапазон температур составляет от 700 К до температуры плавления образца. Средняя квадратичная погрешность измерения температуропроводности примерно 2-3 %.

Метод температурных волн, как отмечалось выше, можно применять и том случае, когда источником полезной информации является **первая поверхность образца**, подвергаемая действию модулированного теплового потока, возбуждающего температурную волну [15]. В данных установках необходимо принять меры к обеспечению «развязки» канала возбуждения температурной волны и канала полезного сигнала. Иными словами, необходимо принять меры к тому, чтобы отраженный от поверхности образца мощный сиг-

нал, возбуждающий температурную волну, не воздействовал на датчик полезного сигнала. Подобная проблема сравнительно легко решается в установках с ОКГ (лазерами).

Как правило, первая поверхность образца (блок 3 на рис. 3) в этих установках располагается горизонтально, а образец можно условно рассматривать, как полуограниченное тело. Это тот случай, когда в качестве исследуемого образца может быть взята непрозрачная для лазерного излучения жидкость. Развязка канала возбуждения температурной волны и измерительного канала обеспечивается за счет того, что фотодатчик, анализирующий колебания температуры образца в центральной точке первой поверхности, выбирается таким, чтобы его полоса пропускания находилась за пределами спектральной области излучения мощного лазера.

В настоящее время существуют две такие установки. **Первая** предназначена для исследования температуропроводности жидкостей [18]. В ней используются те же блоки, что и в установке с ОКГ, предназначенной для исследования свойств твердых материалов, рассмотренной выше. Излучение горизонтально расположенного ОКГ (блок 1), пройдя модулятор (блок 2), отразившись от зеркала, направляется вниз на горизонтальную первую поверхность образца (блок 3), расположенного в вакуумной камере. С помощью фотодатчика (блок 4) колебания температуры центральной области поверхности образца, подвергаемой воздействию мощного модулированного теплового потока, преобразуются в электрический сигнал. В дальнейшем в блоке 5 сигнал обрабатывается и производится расчет температуропроводности.

Анализ работы показал, что в данных установках наиболее целесообразно осуществлять измерения относительной температуропроводности. Привязку к абсолютным значениям следует производить по результатам исследования температуропроводности твердофазного образца на установке, рассмотренной выше. Рабочий диапазон частот температурных волн данной установки (1-15) Гц. Расчет и опыт показывают, что общая величина погрешности измерений относительного коэффициента температуропроводности не превышает 7% (в том числе флуктуационная составляющая, определяющая разрешающую способность, равна 5,2%). Диапазон рабочих температур 800-2300 К. Основное преимущество данной установки по сравнению с другими, предназначенными для изучения свойств жидкостей - отсутствие влияния свойств тигля на результаты измерения. Исследуемое вещество может быть в твердой и жидкой фазах. Важно, чтобы во всем изучаемом диапазоне температур вещество было непрозрачно для лазерного излучения. На данной установке изучались свойства металлов и сплавов.

Второй пример - применение метода температурных волн для исследования локальных свойств веществ [19]. Конкретно, речь идет об областях с поперечным размером не более 10-100 нм. Естественно, что длина температурной волны должна быть не более, чем этот размер. Иначе говоря, подобные измерения следует проводить на сравнительно высоких частотах температурных волн и малых радиусах теплового потока. В этой ситуации осложняется проблема измерения температуры образца в центральной части области, прогреваемой модулированным тепловым потоком. Действительно, радиус этой части составляет единицы микрон и, применяя термопары или фотоэлектрические преобразователи, технически очень трудно измерить ее температуру.

В работе [19] использован эффект вращения плоскости поляризации электромагнитной волны, отраженной от поверхности проводника. Плоскополяризованная волна, отразившись от проводника, приобретает эллиптическую поляризацию и затем с помощью компенсатора может быть преобразована вновь в плоскополяризованную, но с другим направлением плоскости поляризации. Этот угол может быть измерен (соответствующий прибор называется эллипсометром).

Теория и опыт показывают, что характеристики отраженной волны зависят от температуры проводника. Таким образом, при изменении температуры будет меняться и положение плоскости поляризации отраженной волны. Используя затем анализатор, можно преобразовать эти колебания в колебания амплитуды, которые с помощью обычного фо-

тодатчика можно преобразовать в электрический сигнал. Параметры данного сигнала определяются колебаниями температуры поверхности образца.

Образец (блок 3, рис. 3) в данной установке имеет форму диска диаметром 1.5-2 мм и высотой 0.1-0,2 мм, расположенного горизонтально. На верхнюю горизонтальную плоскую поверхность воздействует модулированное излучение, формируемое генератором (блок 1) и модулятором (блок 2). Генератор состоит из лазера типа ЛГН-708 (длина волны 10,6 мкм, мощность 50 Вт). В установке используется электрооптический модулятор типа МЛ-7 (максимальная частота модуляции 30 кГц, глубина модуляции 80%) и фокусирующее устройство. Эффективный диаметр луча (диаметр теплового потока, воздействующего на образец) составляет 90 мкм.

Под действием модулированного теплового потока создаются колебания температуры образца, и возникает температурная волна. Для измерения параметров температурных колебаний поверхности образца используется эллипсометр (блок 4). Эллипсометр состоит из маломощного He-Ne лазера (длина волны 0,6325 мкм), фокусирующего устройства, создающего на поверхности образца пятно диаметром 4 мкм, и приемника отраженного образцом сигнала маломощного лазера, состоящего из компенсатора, анализатора и фотодатчика. Маломощный лазер освещает центральную часть области поверхности образца, подвергаемой действию мощного излучения, возбуждающего температурную волну.

Фотодатчик, расположенный в приемнике, реагирует не на собственное излучение поверхности образца и не на излучение мощного ОКГ, а только на отраженное от поверхности излучение маломощного лазера. Для эффективной работы приемника необходимо, чтобы поверхность образца сама по себе не была источником излучения в полосе чувствительности фотодатчика. Именно поэтому данный метод используется в тех случаях, когда температура поверхности ниже комнатной и собственное тепловое излучение поверхности ничтожно мало. Фотодатчик, таким образом, создает электрические колебания, параметры которых определяются колебаниями температуры поверхности образца.

Измерительная аппаратура, действующая на базе персональной ЭВМ, в соответствии с квазиоптимальным алгоритмом обеспечивает фильтрацию сдвига фазы колебаний температуры образца по отношению к фазе колебаний теплового потока. Далее производится расчет температуропроводности. По оценке авторов [19] погрешность измерения температуропроводности на данной установке составляет 6%.

Заключение. Метод температурных волн – основа построения прецизионных измерительных систем, обеспечивающих исследование температуропроводности и теплоемкости. Как видно из представленной работы, возможности этого метода достаточно широки. Его можно использовать в диапазоне самых высоких температур, где по уровню методической проработки этому методу нет равных. Исследования методом температурных волн можно проводить на образцах малых размеров. Для этого метода существуют интересные приложения и в области низких температур. Следует отметить, что данный метод - единственный, позволяющий получать информацию о зависимости ТФС от частоты температурной волны.

Литература

1. *Михеев М.А., Михеева И.М*. Основы теплопередачи. - М.: «Энергия», 1977. 344 с.

2. *Лыков А.В*. Теория теплопроводности. – М.: «Высшая школа», 1967. 599 с.

3. *Кондратьев Г.М.* Тепловые измерения.- М.: Гостехиздат, 1957. 244 с.

4. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. Под ред. Лыкова А.В. /*А.Г. Шашков, Т.М. Волохов, Т.Н. Абраменко, В.П. Козлов.* М.: Энергия, 1973. 336 с.

5. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / Под ред. Пономарева С.В. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 408 с.

6. *Филиппов Л.П.* Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. - М.: Изд-во МГУ, 1967. 325 с.

7. *Филиппов Л.П.* Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. - М.: Энергоатомиздат, 1984. 104 с.

8. *Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С.* Теплофизические измерения и приборы. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. 256 с.

9. *Кириченко Ю.А.* Метод и аппаратура для измерения коэффициента температуропроводности с помощью температурных волн. В кн.: Труды институтов комитета стандартов, мер и измерительных приборов. - М.-Л.: Стандартгиз, 1961. Вып. 51 (111). С. 138 - 157.

10. *Кравчун С.Н., Липаев А.А.* Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2006. 208 с.

11. *Ивлиев А. Д.* Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771-792.

12. *Краев О.А., Стельмах А.А.* Температуропроводность и теплопроводность металлов при высоких температурах. В кн.: Исследования при высоких температурах. Новосибирск: Наука, 1966. С. 55-74

13. *Поздеев А.Н., Ивлиев А.Д., Кириченко А.А., Морилова Л.В.* Учет размеров плоского образца и теплового потока в методе периодического нагрева. Измерение температуропроводности. Минск, 1987. 20 с. - Деп. в ВИНИТИ 11.12.86, № 8482-В86 // ИФЖ. 1987. Т. 52. № 5. С. 856.

14. *Морилов В.В., Ивлиев А.Д., Поздеев А.Н., Кириченко А.А.* Учет размеров плоского образца и теплового потока в методе периодического нагрева. Измерение теплоемкости // ИФЖ. 1990. Т. 59. № 2. С. 266-269.

15. *Ивлиев А.Д., Кириченко А.А., Поздеев А.Н., Морилов В.В.* Способ измерения коэффициента температуропроводности материалов. А.с. 1603271 СССР, GO 1 N 25/18 // БИ, 1990. № 40. 6 с.

16. *Кулаков М.В., Макаров Б.И.* Измерение температуры поверхности твердых тел. М.: Энергия, 1979. 96 с.

17. *Горбатов В.И., Ильиных С.А., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е.* Измерение температуропроводности в режиме субсекундного нагрева. Расчет динамической поправки // ИФЖ. 1988. Т. 55. № 3. С. 485-490.

18. *Ивлиев А.Д., Кириченко А.А., Анахов С.В., Волков А.В., Шульгин А.В., Морилов В.В.* Измерения температуропроводности твердых и жидких металлов и сплавов методом температурных волн. // Промышленная теплотехника (приложение к журналу). 2003. Т. 25. № 4. С. 447-448.

19. *Уймин А.А., Черанев А.В., Коршунов И.Г., Шангин В.В., Старостин А.А.* Применение метода лазерной термомодуляционной эллипсометрии для определения локальных свойств металлов. В кн.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Сб. научн. трудов. Вып. 5. Екатеринбург: Издание института теплофизики УрО РАН, 2001. С. 167-177.

УДК 536.71

СКЕЙЛИНГОВЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Устюжанин Е. Е.[1], Шишаков В. В.[1], Абдулагатов И. М.[3], Френкель М.[4], Рыков В. А.[2]
[1]Московский энергетический институт (Технический Университет), Россия, г. Москва
[2]Государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
[3]Институт проблем геотермии РАН, Россия, г. Махачкала
[4]Национальный Институт стандартов и технологии, США

В работе рассматриваются модели, которые представляют термодинамические свойства F=(плотность жидкости - ρ_l, плотность газа - ρ_g, параметр порядка - f_s, средний диаметр - f_d и др.) на линии насыщения. Модели имеют вид уравнений, $F(\tau,D,B)$, которые удовлетворяют масштабной теории критических явлений (МТ) и включают критические характеристики, $D = (\alpha,\beta,T_c,\rho_c, \ldots)$, и амплитуды B. Нами исследованы модели для $F = (\rho_l, \rho_g, f_s, f_d)$, предложенные Ландау (1964), Вегнером (1985), Анисимовым (1990), Рабиновичем и Шелудяком (1995), Шиманской (1996), Абдулагатовым (2007), и некоторые другие.

Авторами предложена комбинированная модель $F(\tau,D,B)$, состоящая из скейлинговой и регулярной частей, F_{scale}, F_{reg}. Структура F_{scale} отвечает МТ. Благодаря специальному подбору регулируемых параметров, скейлинговая часть передает с заданной точностью экспериментальные ($F_{exp\,k}$, T_k) - данные, которые принадлежат интервалу $T_{high} \ldots T_{scale}$, где T_{high} - верхняя граница температуры, достигнутая в опытах, T_{scale} - граница критической области; этот интервал составляет $\Delta\tau_{scale} = \tau_{scale} - \tau_{low} = 0.1$ в относительных единицах. Модель $F(\tau,D,B)$ включает оптимальные значения критических характеристик, $D_{opt} = (T_c, \rho_c, \alpha, \beta \ldots)_{opt}$, которые получены в ходе статистической обработки опытных данных, и воспроизводит экспериментальные $(\rho,T)_{exp}$ данные с малым среднеквадратичным отклонением (СКО).

В качестве модели для $F = (P_s$ - давление насыщения) предложено комбинированное уравнение, которое удовлетворяет граничному условию о сингулярности второй производной от P_s в критической точке. Наши тесты с $(P_s,T)_{exp}$ данными для ряда веществ показали, что комбинированная модель может воспроизводить экспериментальные $(P_s,T)_{exp}$ данные в интервале: $\tau_{low} \ldots \tau_{high} = 10^{-4} \ldots 0.5$, при этом СКО находится в хорошем согласовании с погрешностью эксперимента. Модели свойств $F = (\rho_l, \rho_g, f_s, f_d, P_s)$ разработаны для таких веществ как R134a, R143a, R236ea, CH_4, NH_3, SF_6, метанол, этанол и H_2O. Выполнены прикладные расчеты.

Введение

Рассмотрим типичное уравнение, $F(\tau,D,C)$, которое удовлетворяет МТ и использует: $\tau = (T_c - T)/T_c$ – относительное расстояние по температуре, характеристики $D = (\alpha,\beta,\ldots)$ и амплитуды B. Такая теоретическая модель для описания свойств, $F = (f_s,f_d)$, была предложена Вегнером (1985) [1] в виде:

$$f_s = (\rho_l - \rho_g)(2\rho_c)^{-1} = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta}, f_d = (\rho_l + \rho_g)(2\rho_c)^{-1} - 1 = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2}\tau, \quad (1)$$

где $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, выбраны как теоретические оценки, $\Delta = 0.5$ – поправка для первого неасимптотического члена.

Первый теоретический шаг представления $F = (f_s,f_d)$ был сделан Ландау (1964) [2]. По сравнению с (1) его модель содержит только асимптотические члены, которые аналогичны тем, что входят в (1) и содержат показатели $\alpha = 0$ и $\beta = 0.5$. В работе Устюжанина

(2007) [3] показано, что модель Ландау для асимптотической области можно преобразовать к виду:

$$f_s = B_{s0}\tau^{(1-\nu)/2}, f_d = B_{d0}\tau^{1-\nu} \quad (2)$$

где $0 < \nu < 1$.

Если принять в (2), что $\beta = (1 - \nu)/2$, то значениям показателя ν = (0, 0.11, 0.15, 0.333) будут соответствовать значения β = (0.5, 0.445, 0.425, 0.333).

Новиков (2001) [4] показал, что из решения уравнений Гиббса для фазового равновесия жидкость-газ в окрестности критической точки можно получить значения ν= 0.333 и β=0.333 для асимптотической модели (2).

Модель свойств $F = (f_s, f_d)$, предложенная Анисимовым (1990) [5] для H_2O, имеет форму:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta}, \; f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau. \quad (3)$$

Показатели (α, β) в (3) выбраны, как теоретические значения, коэффициенты B= (B_{si},B_{di}) определены статистической обработкой опытных данных в интервале $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-3}\ldots10^{-2}$ (рис. 1, табл. № 1).

Рабинович и Шелудяк (1995) [6] и Шиманская и др. (1996) [7] разработали модели для $F = (f_s,f_d)$ с дополнительными не асимптотическими членами в соответствии с (1,2):

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta1} + B_{s2}\tau^{\beta+\Delta2}, \; f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta1} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+\Delta2}, \quad (4)$$

где Δ_1, Δ_2 – поправки для первого и второго неасимптотического члена, B= (B_{si}, B_{di}) – коэффициенты.

Значения $D = (\alpha, \beta)$, $B = (B_{si}, B_{di})$ в (4) определены статистической обработкой опытных данных в более широком интервале $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.02$ для нескольких веществ (Ne, N_2, HD, C_2H_4) в работе Шиманской и др. Рабинович и Шелудяк (1995) адаптировали уравнения (4) к табулированным (ρ_l. ρ_g, T) данным для воды в интервале $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-3}\ldots0.03$ (рис. 1). Значения (α, β) оказались завышенными по сравнению с таковыми для моделей (1, 2) (табл. № 1).

Абдулагатов и др. (2007) [8] построили теоретическую модель для метанола:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta}, f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau + B_{d2}\tau^{2\beta}, \quad (5)$$

где $B_{d2}\tau^{2\beta}$ новая неаналитическая поправка, связанная с асимметрией жидкость -газ на линии насыщения.

Характеристики (α, β) в (5) приняты как теоретические значения (табл. № 1). Модель (5) применима в интервале $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots10^{-2}$ (рис. 1). Обратим внимание, что лидирующий член $B_{d2}\tau^{2\beta}$ в (4) имеет показатель 2β= 0.65, меньший чем (1 - α) в члене $B_{d0}\tau^{1-\alpha}$. Тем самым в (5) роль лидирующего члена играет слагаемое $B_{d2}\tau^{2\beta}$.

Если принять относительное расстояние по плотности, $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$, мы можем представить $\Delta\rho_{lg}$ через средний диаметр и параметр порядка в виде:

$$\Delta\rho_l = f_d + f_s, \quad \Delta\rho_g = f_d - f_s. \quad (6)$$

Как показывает наш анализ, скейлинговые модели (1…5) могут описывать исходные (ρ_l, ρ_g, τ) данные в узком диапазоне от $\tau_{low} = 10^{-3}$ до $\tau_{high} = 0.01\ldots0.02$. Эти модели отражают опытные данные в узкой области по $\Delta\rho$: $0.2<\Delta\rho_l< 0.5$ для жидкости, $-0.2< \Delta\rho_g < -0.4$ для газа, что видно из $\Delta\rho$ - τ диаграммы для воды (Рис. 1). Области $\Delta\tau1$ и $\Delta\tau2$, соответствуют тем диапазонам по τ, где наблюдается хорошая корреляция между экспериментальными данными и расчетными значениями (ρ_l, ρ_g): $\Delta\tau1$ относится к модели (2), $\Delta\tau2$ к модели (3).

Для представления давления на линии насыщения также разработан ряд моделей. Наиболее распространенной является модель Вагнера (1973) [10] вида:

$$ln(P_s/P_c) = (T_c/T)(a_1\,\tau + a_2\,\tau^{1.5} + a_3\,\tau^n + a_4\,\tau^m), \qquad (7)$$

где $\tau = 1 - T/T_c$.

Значения показателей n и m зависят от вещества. Параметры $X = (a_0 \ldots a_4)$ уравнения (7) определяются статистической обработкой экспериментальных данных.

МОДЕЛИ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ И ДАВЛЕНИЯ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

В работе Устюжанина и др. (2003) [11] представлено следующее аналитическое выражение для свойства F. Оно имеет комбинированную структуру, состоящую из масштабной и регулярной частей:

$$F(\tau,D,B) = F_{scale}(\tau,D,B1) + F_{reg}(\tau,B2), \qquad (8)$$

где $B = (B1, B2)$ – коэффициенты.

Степенные законы МТ принимаются во внимание при представлении $F_{scale}(\tau, D, B1)$, например, для свойств, $F = (f_s, f_d)$, скалярная составляющая имеет вид:

$$f_{s\ scale} = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta} + B_{s2}\tau^{\beta+2\Delta}, \quad f_{d\ scale} = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+2\Delta}, \qquad (9)$$

где Δ, 2Δ - поправки для первого и второго неасимтотических членов, $\Delta = 0.5$ – значение принятое аналогично модели (1), $B1 = (B_{si}, B_{di})$, $i = 0\ldots2$ - коэффициенты.

Для масштабной части было принято граничное условие (А): 1) F_{scale} воспроизводит опытные значения (F_{expk}, τ_k), которые располагаются в критической области $\tau_{low}\ldots\tau_{scale} = 10^{-4}\ldots0.1$ (рис. 1), 2) среднеквадратичные отклонения (СКО) опытных (F_{expk}, τ_k) – данных от F_{scale} должны быть близки к погрешности эксперимента.

В соответствии с граничным условием (А), F_{scale} может описывать $\Delta\rho$ в области: $0.2<\Delta\rho_l<1.2$ в жидкости и $-0.2<\Delta\rho_g<-0.4$ в газе. Это можно видеть на $\Delta\rho$ - τ диаграмме (Рис.1), где $\Delta\tau3$ обозначает область по τ, где наблюдается хорошая корреляция между опытными данными и значениями, полученными по F_{scale} для воды. Нами выполнены тесты, подтверждающие возможность построения на практике модели, которая отвечает условиям гипотезы (А) для упомянутых веществ.

Комбинированные модели $F = (f_s, f_d)$ имеют вид:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta} + B_{s2}\tau^{\beta+2\Delta} + B_{s3}\tau^{2} + B_{s4}\tau^{3},$$
$$f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+2\Delta} + B_{d3}\tau^{2} + B_{d4}\tau^{3}, \qquad (10)$$

где $B2 = (B_{si}, B_{di})$, $i = 3\ldots4$ – коэффициенты регулярной части $F_{reg}(\tau, B2)$.

Комбинированные модели (ρ_l, ρ_g) могут быть получены с помощью (12) в форме:

$$\rho_l = (f_d + f_s + 1)\,\rho_c, \quad \rho_g = (f_d - f_s + 1)\,\rho_c\,. \qquad (11)$$

Граничные условия (В) выбраны для моделей (10, 11) следующими: 1) Модель для ρ_l должна воспроизводить экспериментальные $(\rho_{l\ exp\ k}, \tau_k)$ значения, в диапазоне: $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.5$; 2) Модель для ρ_g должна воспроизводить опытные $(\rho_{g\ exp\ k}, \tau_k)$ значения, из диапазона: $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.15$; 3) СКО опытных $(\rho_{g,l\ expk}, \tau_k)$ – данных от (13) должны быть близки к погрешности эксперимента.

В соответствии с граничным условием (В) модели (10, 11) могут описывать $\Delta\rho$ в области: $0.2<\Delta\rho_l<1.8$ для жидкости и $-0.2<\Delta\rho_g<-0.9$ для газа. Пределы применимости модели показаны на $\Delta\rho$ - τ диаграмме (Рис.1), где $\Delta\tau4$ обозначает область по τ, где наблюдается хорошая корреляция экспериментальных и расчетных данных, полученных по модели (10) в газовой фазе, $\Delta\tau5$ обозначает область по τ в жидкой фазе для воды. Наши тесты

показали, что возможно описать (ρ_l, ρ_g, T) данные с помощью уравнения вида $F = f(D, X, \tau)$ (7) и удовлетворить условию (B).

Выражение для давления насыщения P_s получено в работе Устюжанина и др. [3] в комбинированном виде, аналогичном выражению (8):

$$ln(P_s/P_c)=B_{p0}\tau^{2-\alpha}+B_{p1}\tau^{2-\alpha+\Delta}+B_{p2}\tau^{2-\alpha+2\Delta}+B_{p3}\tau+B_{p4}\tau^5+B_{p5}\tau^7+B_{p6}\tau^9. \quad (12)$$

Модель состоит из масштабной части (члены с коэффициентами $B_{p0}...B_{p2}$) и регулярной. F_{scale} построена на основе МТ и включает критические характеристики $D = (T_c, P_c, \alpha)$ и показатели (Δ, 2Δ) - поправки для первого и второго неасимтотических членов. Модель (12) соответствует условию о сингулярности второй производной в критической точке:

$$d^2P/dT^2 \approx B_p\, \tau^{-\alpha}, \quad (13)$$

где $B_p > 0$.

Тесты показали возможность построения модели (12) при условии (13) при следующих граничных условиях:

a) $(P_{s\ k}, T_k)_{exp}$– данные располагаются в интервале $\tau_{low}\ldots\tau_{high}$ = 0.0001…0.5 или от температуры критической точки T_c до температуры тройной точки T_{tr},

b) расчетные данные воспроизводят опытные данные со СКО близкими к экспериментальной погрешности ΔP_{exp}.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА НЕИЗВЕСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Традиционный метод обработки данных (Линейный метод, Метод L) позволяет определить неизвестные коэффициенты $X = (B_{si})$ в модели (10) при условии, что: 1) $D=(\rho_c, T_c, \beta)$ фиксированные значения из литературных источников, 2) модель, $f_s = f(D, X, \tau)$, линейная функция от X. Метод L представляет собой линейный метод наименьших квадратов (ЛМНК) для обработки экспериментальных ($f_{s\ exp\ k}, \tau_k$) данных. Метод L использует критерий в форме функционала:

$$\Phi(D, X) = \sum_{k=1}^{N} w_k (f_{s\ exp\ k} - f(D, X, \tau_k))^2/N = min\ . \quad (14)$$

Процедура минимизации функционала (14) по Методу L осуществляется как один этап и доставляет реализацию, $F = f(D, B, \tau)_{opt}$. Для этой реализации критерий $\Phi(X, D)_{opt}$ представляет собой минимум при фиксированных значениях D. Аналогичный метод L известен для определения неизвестных коэффициентов $X = (B_{di})$, которые входят в f_d (10), при соответствующих фиксированных значениях D.

Если мы получаем значения искомых коэффициентов $X = (B_{si}, B_{di})_{opt}$ с помощью Метода L, то мы можем построить модели $F(D, X, \tau)_{opt}$ плотностей (ρ_l, ρ_g) с помощью выражений (11).

Из литературных источников известен ряд различных вариантов наборов параметров D. Анисимов и др. [5] определил допуски для значений $D = (\beta, \alpha)$, которые были опубликованы в теоретических работах в период с 1976 по 1985 годы. Новиков [4] и Алехин (2003) [12] получили новые теоретические значения (β = 0.333 и β = 0.338 ± 0.002) 20 лет спустя, которые значительно больше, чем β = 0.3245 ± 0.0005 рекомендованное Вегнером [1], Анисимовым [5], и некоторыми другими авторами (табл. № 1).

Наши расчеты показывают (табл. № 1), что значения $D = (\beta, \alpha)$ располагаются в некоторых интервалах ($2\Delta\beta$, $2\Delta\alpha$), если мы примем D из работ Рабиновича и Шелудяка [6] и Шиманской и др. [7] совместно с теоретическими оценками. Наши тестовые испытания позволяют убедиться (табл. № 1), что Метод L позволяет получить лидирующие ко-

эффициенты $B_0 = (B_{s0}, B_{d0})$ в более широких интервалах ($B_{0middle} \pm \Delta B_0$) для тех же веществ. Ограничения для $D = (\rho_c, T_c)$ определяются как ($D_{middle} \pm \Delta D$).

Нами проведены тестовые расчеты, связанные с аппроксимацией (ρ_l,ρ_g,T) данных с помощью моделей $F = f(D, X, \tau)$ (10, 11) по Методу *L*. Тесты показали, что $\Phi(D, X)_{opt}$ (12) в значительной степени зависит от значений $D = (\rho_c, T_c, \alpha, \beta)$, выбранных как фиксированные параметры. При этом возникает сложность в выборе стартового набора D_0 в Методе *L*, поскольку существует множество вариантов параметров *D* в литературе (табл. № 1).

Нелинейный алгоритм аппроксимации (Метод *NL*) был использован для определения неизвестных коэффициентов и показателей $X = (B_{si}, B_{di}, \beta, \alpha)$ модели (4) в работах Рабиновича и Шелудяка [6] и Шиманской и др. [7]. В Методе *NL* : a) показатели (β, α) являются искомыми, как и коэффициенты в *X,* b) значения $D = (\rho_c, T_c, \Delta_i)$ фиксированы, c) модели $F = f(D, X, \tau)$ представляют из себя нелинейные функции от *X* для плотностей (ρ_l, ρ_g), поэтому для них возможно применить Метод *L* при данных граничных условиях.

Отклонения экспериментальных значений $(\rho_k, T_k)_{exp}$ от полученных с помощью моделей (3, 4, 10) и критерий *S* используются в Методе *NL*:

$$\delta\rho_k = (\rho_{exp\,k} - \rho_k)/\rho_k, \quad S = (\Sigma\delta\rho_k^2 / N)^{0.5}, \tag{15}$$

где ρ_k - $F = f(D, X, \tau_k)$, *N* – количество точек исходных $(\rho_k, T_k)_{exp}$ данных в жидкостной и газовой фазах.

Метод *NL* – это многошаговая обработка данных с использованием критерия $S(D, X)$ в процессе минимизации:

$$S(D, X) = min\ . \tag{16}$$

В случае обработки данных по Методу *NL* можно получить единственное решение, $F = f(D, X, \tau)_{opt}$, для плотностей (ρ_l, ρ_g) и локальный минимум критерия, $S(X, D)_{opt}$. Оптимальный вариант, $F = f(D, X, \tau)_{opt}$, пригоден для использования в диапазоне $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.03$ (рис. 1).

В работе Устюжанина (2007) [3] показана целесообразность введения дополнительных критериев и ограничений для моделей (10). Первый критерий S_1 связан с масштабной частью, F_{scale}, в (10). Мы принимаем гипотезы, что F_{scale} удовлетворяет условию (A).

Отклонения опытных $(\rho_k,T_k)_{exp}$ данных от F_{scale} и СКО, S_1, определяются как:

$$\delta\rho_{scale\ k} = (\rho_{exp\,k} - \rho_{scale\,k})/\rho_k, \quad S_1 = (\Sigma\delta\rho_{scale\,k}^2 / N_1)^{0.5}, \tag{17}$$

где N_1 – количество экспериментальных (ρ_{exp}, T) точек в жидкой и газовой фазах в интервале $\Delta\tau_{scale}$.

Значения $\Delta\rho_{scale}$ показаны на $\Delta\rho$ - τ диаграмме для H_2O (Рис.1), где $\Delta\tau3$ соответствует области $\Delta\tau_{scale}$.

Нами выбран критерий S_2, с целью удовлетворить условию (B), поэтому форма СКО (ρ_l, ρ_g, τ) данных от $F(D,X,\tau)$, (12,13) выбрана как:

$$S_g = (\Sigma\delta\rho_{g\,k}^2 / N_2)^{0.5}, \quad S_l = (\Sigma\delta\rho_{l\,k}^2 / N_3)^{0.5}, S_2 = ((S_g^{\,2} + S_l^{\,2})/2)^{0.5}, \tag{18}$$

где N_2 – количество экспериментальных ($\rho_{g\ exp\,k}, \tau_k$) точек, которые находятся в интервале: $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.15$, N_3 – количество ($\rho_{l\ exp\,k}, \tau_k$) в интервале: $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.5$ или в $\Delta\tau = 0.5$.

Кроме того выбран компромиссный критерий в виде:

$$S_c = ((S_1^{\,2} + S_2^{\,2})/2)^{0.5}. \tag{19}$$

Метод *NL* предназначен для определения параметров, $X= (B_{s0}, B_{d0}, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)$, для моделей (10, 11) и опробован в работах [3,13…16]. Метод *NL* позволяет отыскать реализацию $F(D, X, \tau)$, которая характеризуется критерием $S_c(X)$ в форме:

$$S_c(X) = min\ . \qquad (20)$$

Процедура минимизации (20) аналогична, как и для выражения (16), но при этом принимается во внимание большее количество ограничений:

$$B_{d0\ middle} - \Delta B_{d0} < B_{d0} < B_{d0\ middle} + \Delta B_{d0},\ B_{s0\ middle} - \Delta B_{s0} < B_{s0} < B_{s0\ middle} + \Delta B_{s0},$$
$$\beta_{middle} - \Delta\beta < \beta < \beta_{middle} + \Delta\beta\ ,\ \alpha_{middle} - \Delta\alpha < \alpha < \alpha_{middle} + \Delta\alpha\ ,$$
$$\rho_{c\ middle} - \Delta\rho_c < \rho_c < \rho_{c\ middle} + \Delta\rho_c,\ T_{c\ middle} - \Delta T_c < T_c < T_{c\ middle} + \Delta T_c\ . \qquad (21)$$

Метод *NL* позволяет получить единственное решение, $F = f(X, \tau)_{opt}$, для плотностей (ρ_l, ρ_g) и локальный минимум критерия $S_c(X)_{opt}$ при условии (21). Отметим, что $D= (B_{s0}, B_{d0}, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)$ рассматриваются как неизвестные параметры и рассчитываются только с помощью экспериментальных $(\rho_k, T_k)_{exp}$ данных.

В качестве стартовых параметров X_0 по Метод *NL* выбираются $D_0 = (\rho_{c\ middle}, T_{c\ middle}, \beta, \alpha, B_{s0\ middle}, B_{d0\ middle})$. При этом $(\beta,\alpha)_0$ выбраны, как теоретические значения.

Мы адаптировали Метод *NL* для определения коэффициентов, $X=(B_{pi},P_c,)$, комбинированной модели (14) в работах Устюжанина и др. [3, 13…16]. Полученный метод является аналогом метода *NL,*используемого для работы с (ρ_l, ρ_g, τ) данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенная нами обработка (ρ_l, ρ_g, T) опытных данных, [3, 11…16], показала, что возможно разработать комбинированные модели (12) для: *R*134a, *R*143a, *R*236ea, вода, метанол. Примеры параметров $X= (B_{s0}, B_{d0}, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)_{opt}$ для H_2O, метанол, этанола, метана, SF_6 приведены в табл. № 2.

В качестве исходных (ρ_l, ρ_g, T) данных для H_2O были взяты свойства из таблиц IF-97 в интервале по $\tau = 10^{-3}$…0.3 (рис.1). Мы дополнили их (ρ_l, ρ_g, T) точками с небольшим смещением по плотности (± 0.2 %) в критической области, с целью моделирования рассеяния исходных данных. На рис. 2 показаны отклонения экспериментальных $(\rho_{l\,k}, T_k)_{exp}$ данных от рассчитанных по моделям (10, 11). СКО критерии получили значения S_1 = 0.403 %; S_2 = 0.226 % и S_c = 0.326 %. На рис. 3 приводится сравнение $(\rho,T)_{calc}$ данных Анисимова (1990) и модели (10) для H_2O. Видно, что локальные отклонения $\delta\rho$ превышают $\delta\rho$ = 5 % в жидкости и газе.

Исходные (ρ_l, ρ_g, T) данные по метанолу сформированы с учетом новых экспериментальных данных Базаева и др. [8] и охватывают диапазон $\tau = 10^{-4}$…0.6. При этом СКО критерии получили значения: S_1 = 1.148 %; S_2 = 1.133 % и S_c = 1.140 %.

Исходные (ρ_l, ρ_g, T) данные по этанолу сформированы с учетом новых экспериментальных данных Базаева и др. [17] и охватывают диапазон $\tau = 10^{-3}$…0.6. При этом СКО критерии получили значения: S_1=1.86 %; S_2=2.34 %; S_c =2.12 %.

Исходные (ρ_l, ρ_g, T) данные по свойствам метана сформированы с учетом экспериментальных данных Вагнера (1986) [18] и охватывают диапазон T= 90.694 …190.562 K. СКО-критерии получили значения: S_1 = 0.58 %; S_2 = 0.29 %; S_c = 0.46 %.

Исходные (ρ_l, ρ_g, T) данные по свойствам SF_6 сформированы с учетом экспериментальных данных Функе (2001) [19]. Отклонения исходных $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ данных от модели (12) показаны на рис. 4.

СКО-критерии и наши тесты с (ρ_l, ρ_g, T) данными позволил нам определить аппроксимационные возможности Комбинированной модели (Модели 2, *CM*). Они показали, что *CM* может удовлетворять граничному условию *B*.

Обработка опытных (ρ_l, ρ_g, T) данных позволила нам выявить ряд полезных возможностей моделей (10). Первая связана с поведением моделей $F = f(D, B, \tau)$ и критерия $S_c(D, B)$ в соответствии с принятыми условиями.

Если оптимальное решение, $F = f(D, B, \tau)_{opt}$, найдено и локальный минимум критерия $S_c(D, B)_{opt}$ определен, то мы переходили к пошаговой процедуре (М).

Стартовый шаг ($j = 0$) процедуры (М) включает следующие расчеты. Мы определяли массив, $Y = (\rho_{c0} \ldots \rho_{cj}, j = 0 \ldots K)$, которые располагаются в интервале $\rho_{c\ opt} \pm \Delta\rho_c$. Мы брали исходные ($\rho_l$, ρ_g, T) данные, использовали метод L и выбирали стартовые характеристики $D_0 = D_{opt} = (\rho_{c0}, T_{c\ opt}, \beta_{opt}, \alpha_{opt}, B_{s0\ opt}, B_{d0\ opt})$ кроме $\rho_{c\ opt}$. Затем принимали значение ρ_c как $Y_0 = \rho_{c0}$.

Метод L позволяет получить: а) $f_s = f(D_0, X_0, \tau)$ и локальный минимум критерия, $\Phi(D_0, X_0)$, где $X_0 = (B_s)_0$, b) $f_d = f(D_0, X_0, \tau)$ и локальный минимум, $\Phi(D_0, X_0)$, где $X_0 = (B_d)_0$.

С помощью D_0 и $X_0 = (B_{si}, B_{di})_0$ мы построили модели $F(D, X, \tau)_0$ для плотностей (ρ_l, ρ_g) и рассчитали критерии $(S_c, S_1, S_2)_0$.

На первом шаге $i = 1$ проводятся вычисления: $D_1 = D_{opt}$ за исключением $\rho_{c\ opt}$. Мы выбираем значение ρ_c как $Y_1 = \rho_{c1}$, строим модели $F(D, X, \tau)_1$ и рассчитываем критерии $(S_c, S_1, S_2)_1$.

Многошаговая процедура (М) позволяет нам получить набор моделей ($F(D_j, X_j, \tau)$, $j = 0 \ldots K$) с различными значениями Y_j в определенном диапазоне $\rho_{c\ opt} \pm \Delta\rho_c$.

Иллюстрация поведения (S_{ci}) приведена в виде зависимости $S_c(\rho_{c\,j})$ на рис.5.

Обработка (ρ_l, ρ_g, T) данных с помощью пошаговой процедуры (М) позволяет нам исследовать еще один дополнительный критерий в задаче о построения моделей (10), связанный с масштабной функцией, $Z_{l,g}$, в форме, предложенной Шиманской [7]:

$$Z_{l,g} = |(\rho_{l,g} - \rho_c)/(\rho_c \tau^{\beta})| = |\pm B_{s0} + B_{d0}\tau^{1-\alpha-\beta} \pm B_{s1}\tau^{\Delta 1} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta 1-\beta} + \ldots|. \qquad (22)$$

где знак “минус” соответствует Z_g, знак “плюс” соответствует Z_l.

Нами проанализировано поведение $Z_{l,g}$ для ряда веществ (HFC 134a, HFC 143a, спирты, H_2O, метан, SF_6). Для $Z_{l,g}$ можно получить модельные соотношения, которые содержат два члена (Модель 0) с лидирующими коэффициентами (B_{s0}, B_{d0}), что справедливо для асимптотической области ($\Delta\tau_{as} \sim 0.01$):

$$Z_{l,g} = |\pm B_{s0} + B_{d0}\tau^{1-\alpha-\beta}| = |\pm B_{s0} + B_{d0}X| = B_{s0} \pm B_{d0}X, \qquad (23)$$

где $X = \tau^{1-\alpha-\beta}$.

Для выражения (24) характерно: 1) жидкая и газовая ветви $Z_{l,g}$ линейны и симметричны относительно B_{s0}, 2) Z_l возрастает от B_{s0} с увеличением X, Z_g убывает от с увеличением X, поскольку $B_{d0} > 0$, 3) точки $Z_{l,g}$ в зависимости от $X = \tau^{1-\alpha-\beta}$ также линейны и симметричны относительно B_{s0}.

Пример $Z_{l,g}$ для R 236ea приведен на рис. 6. Видно, что существует возможность получить такие параметры модели $F(D, B, \tau)$, при которых условия, 1…3, выполняются. Видно, что Модель 0 (23) имеет хорошее согласование с опытными значениями $Z_{l,g}$ в интервале $\Delta\tau_{as} = 0.01$ или $X_{as} = 0.1$. Подчеркнем, что выполнено условие $B_{d0} = 0.2225 > 0$. Значения $Z_{l,g}$ определены с помощью модели (10). Параметры $F(D,B,\tau)$ взяты из работы Устюжанина и др. (2004) [14].

Нами были получены средние значения ($\rho_{l\ mid\ i}$) и ($\rho_{g\ mid\ i}$) с помощью $(\rho_l, \rho_g, T)_{calc}$ данных и логарифмических моделей (*LM*):

$$ln(\rho_{g,l}/\rho_c) = B_0\tau^{\beta} + B_1\tau^{\beta+\Delta} + B_2\tau^{7/4} + B_3\tau^{9/4} + B_4\tau^{11/2} + B_5\tau^{15/2}, \qquad (24)$$

Численные значения амплитуд (B_i) получены с помощью МНК. Исходные $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ данные Вагнера (1997) [20] обрабатывались раздельно в этом случае. Параметры моделей (24) приведены в табл. № 3.

Для расчета средних значений использовались следующие выражения:

$$\rho_{l\,mid\,i} = (\rho_{l\,CM\,i} + \rho_{l\,LM\,i})/2,\ \rho_{g\,mid\,i} = (\rho_{g\,CM\,i} + \rho_{g\,LM\,i})/2, \quad (25)$$

где $\rho_{l\,CM\,i}$ – плотность жидкости, полученная с помощью (12,13), $\rho_{g\,CM\,i}$ – плотность газа, полученная с помощью (10, 11), $\rho_{l\,LM\,i}$ – плотность жидкость, полученная по (24), $\rho_{g\,LM\,i}$ - плотность газа, полученная по (24).

Средние $(\rho_l, \rho_g, T)_{mid}$ данные рассчитаны при табулированных значениях температуры T_i в интервале $10^{-5}<\tau<10^{-1}$.

В таблице № 4 представлены средние $(\rho_l,\rho_g,T)_{mid}$ данные для H_2O в интервале $10^{-5}<\tau<10^{-2}$. СКО отклонения расчетных $(\rho_l,\rho_g,T)_{calc}$ данных от средних значений определены как $S_{mid\,g} = 0.07$ % в газовой фазе и $S_{mid\,l} = 0.04$ % в жидкой.

Наши тесты с $(P_s, T)_{exp}$ данными для ряда веществ (R236ea, R134a, R143a, метанол, этанол, H_2O, метан, SF_6) показали, что комбинированная модель для давления насыщения $P_s(D, X, \tau)$ может воспроизводить экспериментальные $(P_s, T)_{exp}$ - данные в интервале: $\tau_{low}\ldots\tau_{high} = 10^{-4}\ldots0.5$ с отклонением СКО, которое удовлетворительно согласуется с той погрешностью, которую имеют исходные $(P_s, T)_{exp}$ - данные.

В таблице № 5 приведены примеры параметров модели (12) для воды, метанола, этанола, метана и SF_6.

Модель (12) для воды, воспроизводит (P_s, T) данные (IF-97) в интервале $\tau=10^{-4}\ldots0.6$. Отклонения (P_s, T) данных от модели (12) приведены на рис.7, при этом: $S_1 = 0.015$ %; $S_2 = 0.0054$ % и $S_c = 0.011$ %.

Модель (12) для метанола воспроизводит (P_s, T) данные IUPAC - Formulation (1985), [21] и экспериментальные данные Абдулагатова и др (2007) [8], в интервале $\tau = 10^{-4}\ldots0.5$, при этом: $S_1 = 0.23$ %; $S_2 = 0.16$ % и $S_c = 0.20$ %.

Отклонения δP расчетных (P_s,T) данных полученных с помощью (12) от данных, полученных с помощью модели Вагнера (7), располагаются в диапазоне $\delta P = -0.18\ldots0.05$%.

Модель (12) для этанола воспроизводит экспериментальные (P_s, T) данные с учетом данных Базаева и др. (2007) [17] в интервале $\tau = 10^{-3}\ldots0.6$, при этом: $S_1=0.47$ %; $S_2=0.28$ %; $S_c=0.39$ %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ реализаций, оптимальные варианты комбинированных моделей (10, 11, 12) и результаты согласования с литературными данными позволяет нам сделать заключение, что комбинированные модели $F = (\rho_l, \rho_g, P_s\ldots)$ можно использовать в температурных пределах, где получены достоверные экспериментальные данные. Модели для плотности жидкости применимы в интервале температур $10^{-3}<\tau<0.5$. Модели для плотности газа применимы в интервале $10^{-3}<\tau<0.15$. Модели для давления насыщения применимы в интервале $10^{-3}<\tau<0.6$.

Различные варианты комбинированных моделей (10, 11, 12) для R134a, R143a, R236ea, этанола и метанола, метана, SF_6 подтверждают ситуацию в области $0.001<\tau<0.1$, где известные табулированные данные имеют значительную погрешность. Модели воспроизводят регулярную область более точно, по сравнению с известными скейлинговыми моделями. Уравнения основываются на эффективных значениях, $D_{opt} = (\rho_c, T_c, \alpha, \beta\ldots)$, которые были определены с помощью обработки достоверных экспериментальных данных, в том числе прецизионных данных о свойствах воды.

Новые значения $f_s, f_d, Z_{l,g}$ полученные с помощью (10, 11) для различных веществ показывают хорошее согласование с положениями МТ в асимптотической области.

Новые значения α_{opt} и β_{opt} дают полезную информацию для пересмотра допусков значений критических показателей.

Средние значения $(\rho_l, \rho_g, T)_{mid}$ рассчитаны для H_2O при табулированных значениях температуры в интервале $10^{-5} < \tau < 10^{-1}$. Тесты показывают, что $(\rho_l, \rho_g, T)_{mid}$ данные имеют удовлетворительные отклонения от исходных данных, включая данные IF-97.

Таблица 1

Критические характеристики $D = (\beta, \alpha, B_{s0}, B_{d0})$ моделей

Автор, вещество	β	α	B_{s0}	B_{d0}
Ландау, теория, [4]	0.45…0.5			
Мартынов, теория,[12]	0.5			
Алехин, теория, [4]	0.338 ± 0.002	0.09 ± 0.01		
Новиков, теория, [2]	1/3			
Иванов, SF_6	0.5			
Анисимов, H_2O, [6]	0.3245±0.0005	0.1120±0.0012	1.975	-1.48
Рабинович, H_2O, [7]	0.346127	0.10094	2.263	1.208
Фукушима, R143a, [4]	0.325	0.1085	1.82649	-4.97503
Железный, R134a, [14]	0.328 (газ) 0.345 (жидк.)		1.728 (газ) 2.325 (жидк.)	
Дефибо, R236ea, [4]	0.325	0.000	1.80637	0.978
Аояма, R236ea, [4]	0.325	0.1085	1.84750	-19.8552
Абдулагатов, CH_3OH,[10]	0.324	0.112	1.8595	4.0263
Шиманская, C_6H_6, [7]	0.352 ± 0.001	0.25 ± 0.01	2.036	0.51
Модель 2, R236ea, [4]	0.34925	0.15074	2.0855	0.223
Модель 2, этанол	0.325	0.112	2.23	0.775
Модель 2, H_2O	0.3459±0.0004	0.1324±0.0001	2.2234±0.0022	1.2095±0.0012
Модель 2, R134a	0.34942	0.1509	2.11	0.525

Таблица 2

Параметры комбинированной модели (12) для плотности

CM	H_2O	CH_4	CH_3OH	C_2H_5OH	SF_6
ρ_c, кг/м^3	321.915	162.3	275.07	271.19	318.709
T_c, K	647.18	190.563	512.777	514.73	742.255
B	0.34594	0.3485	0.3447	0.325	0.3474
α	0.1324	0.1116	0.138	0.112	0.1099
B_{s0}	2.2234	1.803	2.272	2.23	1.9575
B_{s1}	0.337643	-0.068898	2.01297	-0.188831	-0.024777
B_{s2}	-1.560442	0.704143	-2.55116	-0.851858	0.142317
B_{s3}	1.207544	-1.757793	-0.07325	0.862321	-1.324779
B_{s4}	-0.661614	1.247945	1.217772	-0.304027	1.60129
B_{d0}	1.2095	0.49500	0.517	0.755	0.4695
B_{d1}	0.020558	-0.085774	0.01842	1.65117	0.597385
B_{d2}	-1.243369	2.068598	-1.13426	-2.266775	0.85706
B_{d3}	1.145864	-1.589515	0.1597	-0.278113	-1.250538
B_{d4}	-0.571786	-0.182406	0.84816	1.2523933	0.334847

Таблица 3

Параметры логарифмической модели (28) для H_2O

LM	H_2O	
ρ_c, kg/m^3	321.915	
T_c, K	647.18	
β	0.34594	
	газ	жидкость
B_0	-2.262115	1.999101
B_1	-5.297856	-0.911487
B_2	7.125386	-1.945322
B_3	-24.650494	5.165077
B_4	123.213882	-133.1972
B_5	-1010.230448	795.002612

Таблица 4

Средние значения (ρ_l, ρ_g, T)$_{mid}$, расчетные значения ρ_l, ρ_g, P_s, dP/dT, d^2P/dT^2. H_2O

T, K	*T*	$\rho_{l\ mid}$, кг/м^3	$\rho_{g\ mid}$, кг/м^3	$\rho_{l\ CM}$, кг/м^3	$\rho_{g\ CM}$, кг/м^3	P_s, МПа	dP/dT, МПа/K	d^2P/dT^2, МПа/K^2
640.15	0.011	479.889	178.775	480.587	178.579	20.308	0.24263	0.002648
645.15	3.137e-3	421.109	226.886	422.579	226.486	21.556	0.25666	0.003008
646.15	1.592e-3	399.218	246.312	400.797	245.94	21.814	0.25973	0.00315
646.35	1.282e-3	393.368	251.644	394.948	251.293	21.866	0.26037	0.00319
646.55	9.735e-4	386.561	257.921	388.126	257.603	21.918	0.26101	0.003238
646.75	6.644e-4	378.229	265.716	379.746	265.447	21.970	0.26166	0.003302
646.85	5.099e-4	373.116	270.561	374.586	270.328	21.996	0.26199	0.003343
646.95	3.554e-4	366.905	276.511	368.299	276.323	22.023	0.26233	0.003398
647.00	2.781e-4	363.135	280.156	364.472	279.998	22.036	0.2625	0.003434
647.05	2.009e-4	358.627	284.551	359.884	284.428	22.049	0.26268	0.003481
647.1	1.236e-4	352.821	290.268	353.955	290.192	22.062	0.26285	0.003548
647.11	1.082e-4	351.395	291.682	352.496	291.617	22.065	0.26289	0.003567
647.12	9.271e-5	349.833	293.236	350.894	293.183	22.067	0.26292	0.003588
647.13	7.726e-5	348.093	294.973	349.109	294.932	22.070	0.26296	0.003613
647.14	6.181e-5	346.114	296.956	347.075	296.929	22.072	0.26299	0.003643
647.15	4.635e-5	343.784	299.301	344.677	299.288	22.075	0.26303	0.003682
647.16	3.09e-5	340.882	302.238	341.684	302.242	22.078	0.26307	0.003737
647.17	1.545e-5	336.794	306.406	337.454	306.428	22.080	0.26311	0.003831
647.18	0	321.915	321.915	321.915	321.915	22.083	0.26396	

Таблица 5

Параметры уравнения для давления насыщения (14)

CM	CH_3OH	CH_4	H_2O	C_2H_5OH
P_c, МПа	8.116	4.599	22.083	6.261
T_c, K	512.777	190.563	647.18	514.73
α	0.1109	0.1109	0.1324	0.112
B_{p0}	0.01	1.62	1.85	0.1
B_{p1}	-15.72445869	-14.19732315	-15.79897	-5.75294353
B_{p2}	0.25604732	5.26532508	1.038736	-16.40725486
B_{p3}	-8.58982949	-5.9612422	-7.7357836	-8.68324811
B_{p4}	-51.84584057	-30.67371761	-37.487	-32.02642984
B_{p5}	55.58980784	28.05663224	16.02408	-38.16610446
B_{p6}	-120.24284024	-67.72331105	-72.019595	37.3602053

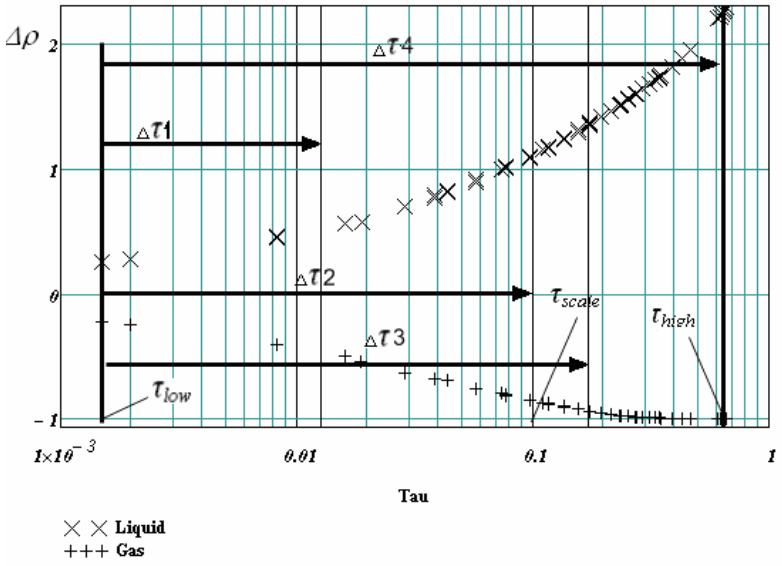


Рис. 1. $\Delta\rho_{lg}$ - τ диаграмма и $\Delta\tau$ области применимости различных моделей по относительной температуре. H_2O.

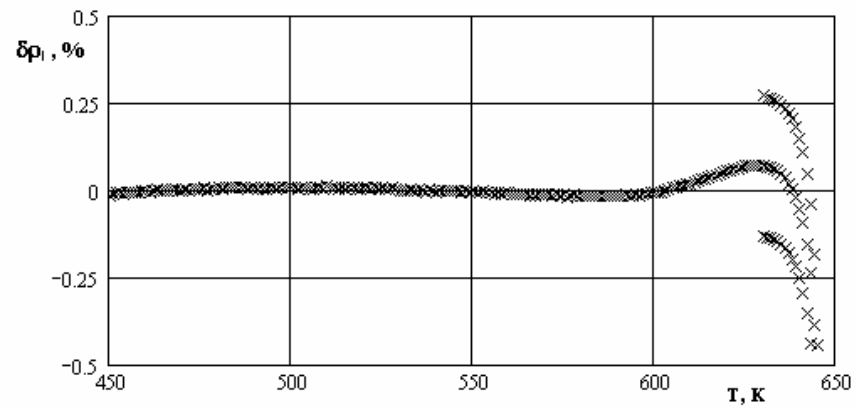


Рис 2. Отклонения исходных (ρ, T) данных от комбинированной модели. H_2O.

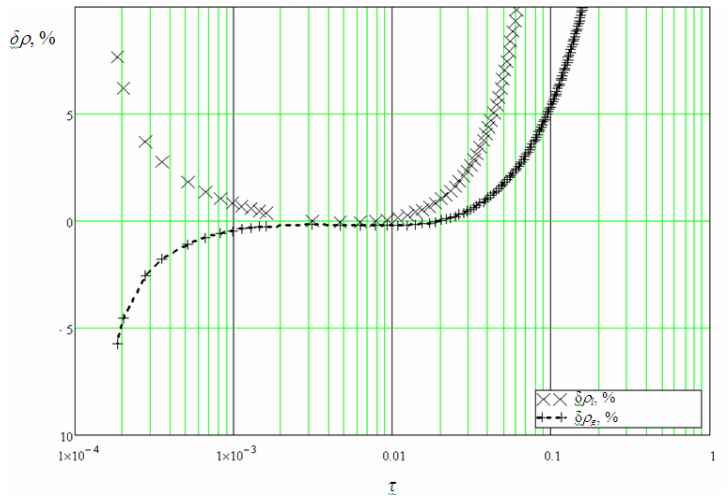


Рис. 3. Отклонения $\delta\rho$,% расчетных $(\rho_l,\rho_g,T)_{calc}$ данных Анисимова (1990), от комбинированной модели. H_2O.

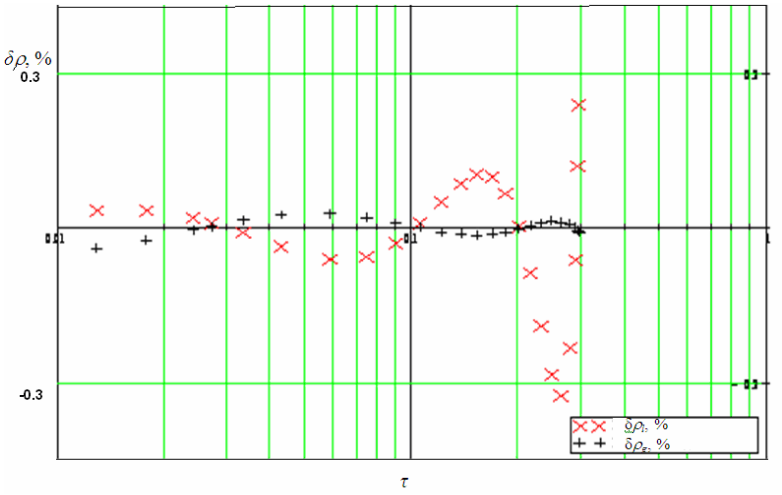


Рис. 4. Отклонения $\delta\rho$,% экспериментальных (ρ_l, ρ_g, T) данных от комбинированной модели. SF_6.

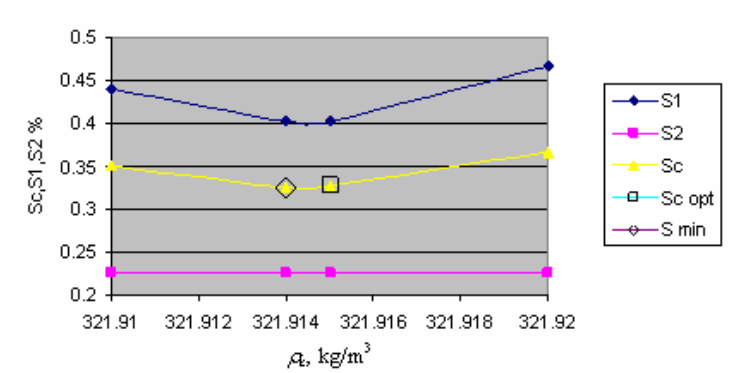


Рис. 5. Влияние $\rho_c = var$ на критерии, S_1,S_2,S_c. H_2O.

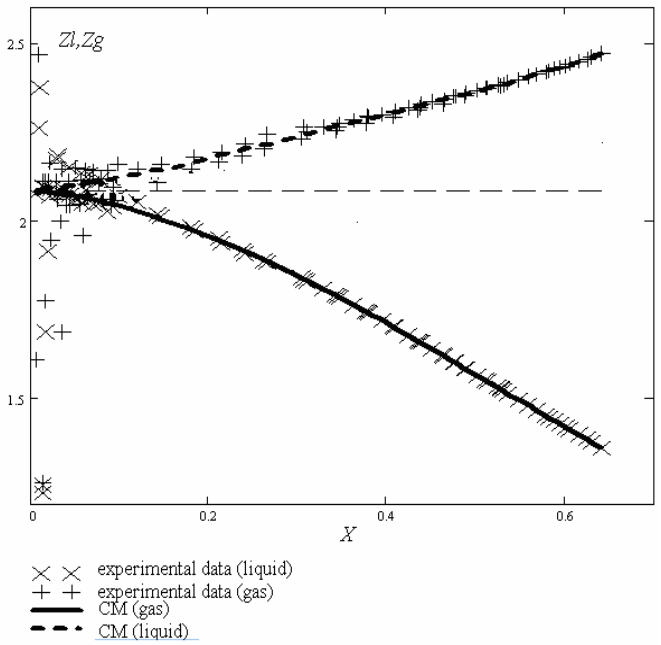
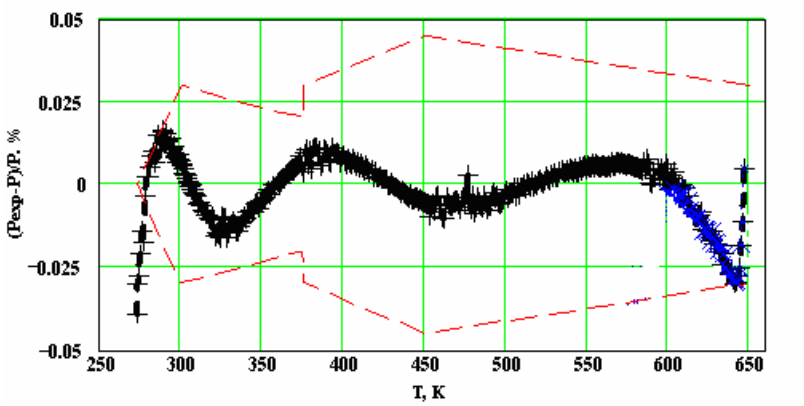


Рис. 6. $Z_{l,g}$, полученная с помощью комбинированной модели. R236ea.



+++ - относительные отклонения $\delta P_s, \%_g$ (P_s, T) данных из (IF 97),
- - - - пределы погрешности (P_s, T) данных их (IF 97).

Рис. 7. Отклонение исходных (P_s, T) данных от комбинированной модели. H_2O.

Литература

1. Wegner C., Int. J. Thermophys., 1985, №11, p. 421.
2. Л. Ландау, М. Лифшиц, Статистическая физика, 1964, М., Физматизд.
3. E.E. Ustjuzhanin, B.F. Reutov, V.F. Utenkov, V.A. Rykov, Soft matter under exogenic impact. NATO Science Series II (Edit. S. Rzoska and V. Mazur), Springer, 2007, V 242, p. 325.
4. И.И. Новиков, ТВТ, 2001, Т. 39, № 1, p. 47-55.
5. М.А. Анисимов и др. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ, 1990, М., Энергоиздат.
6. В.А. Рабинович, Ю.Е. Шелудяк, 1995, ТВТ, V. 33, №4, p. 546-552.
7. E.T. Shimanskaya, Yu.I. Shimansky, A.V. Oleinikova, Int. J. Thermophys., 1996, 17, p. 641.
8. N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W.Magee, G.V. Stepanov, R.G. Batyrova, Isochoric Heat Capacity Measurements for Pure Methanol in the Near-Critical and Supercritical Regions . Int. J. Thermophys, 28 (2007) 163-193.

9. V.P. Zhelezny, In Proc. of Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, (Boulder, USA), 1994.

10. Wagner W., 1973, “New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations,” *Cryogenics*. Vol. 13, No. 8, pp. 470-483.

11. E. Ustjuzhanin, J. Magee, J. Yata, B. Reutov, B. Grigoriev, K. Jakovenko, In Proc. of Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties, (Boulder, Colorado, USA, June 25-30), 2003, p. 57.

12. O.D. Alekhin et. al., In Proc. of 15-th Symposium on Thermophysical Properties, 2003, (June22 – 27, Boulder, USA), p. 178.

13. E. Ustjuzhanin, J. Yata, B. Reutov, B. Grigoriev, J. Magee, In Proc. of 16-th European Conference on Thermophysical Properties (Imperial College, London, 1 - 4 Sept.), 2002, p. 78.

14. E. Ustjuzhanin, S. Stankus, B. Reutov, A. Lipatov, S. Vavilov, Proc. of 25-th Conference on Thermophysical Properties, (Nagano, Japan, 19 – 24 oct. 2004), 2004, p. 37.

15. Е.Е. Устюжанин, И.М. Абдулагатов, П.В. Попов, В.В. Шишаков, Сборник тезисов IV Международной научно-практической конференции. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии и инновации», Казань, 2007.

16. Е.Е. Устюжанин, И.М. Абдулагатов, П.В. Попов, В.В. Шишаков, В.А. Рыков, Сб. научн. трудов: Вып. 34-35/гл.ред. Ю.Ф. Мелихов: Курск. гос. ун-т, Мин. обр. и науки РФ; Гос. акуст. общ-во.- Курск: Курск. гос. ун-т, 2008, стр. 159.

17. A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, A. Abdurashidova. *PVT* Measurements for Pure Ethanol in the Near-Critical and Supercritical Regions. *Int. J. Thermophys*. 28 (2007) 194-219.

18. Kleinrahm R. and Wagner W., 1986, “Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane,” *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 18, No. 8, pp. 739-760.

19. Funke M., Kleinrahm R., and Wagner W.. *J. Chem. Thermodynamics*. 2001, 34, pp. 735–754.

20. Wagner, W. and Pruss, A., "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," J. Phys. Chem. Ref. Data, 31(2):387-535, 2002.

21. IUPAC - Formulation, 1985, *Int. J. Thermophys.* 7: 1072.

УДК 621.753+624.055

МЕТРОЛОГИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Соколов Н. А.

ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”
Россия, Санкт-Петербург

Основной задачей ВНИИМ является обеспечение национального и международного единства измерений, которое необходимо для науки, техники, а также для международного обмена товарами. Международная метрическая конвенция определила формальную структуру, в рамках которой правительства – члены Конвенции сотрудничают в вопросах, связанных с единицами измерений и эталонами. Конвенция учредила также Международное бюро мер и весов (BIPM) - международный центр метрологии, который в настоящее время с помощью консультативных комитетов по видам измерений работает в тесном сотрудничестве с национальными метрологическими институтами [1]. Для координации действий национальных метрологических институтов по обеспечению единства измерений температуры и теплофизических величин создан Международный консультативный комитет по термометрии (CCT). На 21-й сессии CCT (2002 г.) была создана рабочая группа для координации усилий по обеспечению единства теплофизических измерений (WG9). В ее состав вошли представители десяти национальных метрологических институтов, обладающих общепризнанной наиболее точной аппаратурой, в том числе – ВНИИМ.

В рамках BIPM разработаны соглашения о взаимном признании, как в отношении метрологических услуг, так и в отношении тех органов, которые аккредитуют этот вид деятельности. Соглашения опираются на предположение о наличии эквивалентности национальных эталонов и о надежности связи между национальными эталонными измерениями и соответствующими метрологическими услугами, предоставляемыми в каждой стране. В 1999 г. директора национальных метрологических институтов подписали Договоренность о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки, выдаваемых этими институтами [2]. Технической основой Договоренности является ряд ключевых сличений национальных эталонов, подлинность которых устанавливается консультативными комитетами.

Наряду с измерениями теплофизических параметров материалов и конструкций необходимо испытывать их теплотехнические свойства, которые зависят от окружающих условий. Поэтому параллельно BIPM существует ILAC – международная организация сотрудничества по аккредитации испытательных лабораторий, созданная более 30 лет назад с целью снижения технических барьеров в торговле [3]. Конечной целью ILAC является широкое использование и признание промышленностью и представителями власти результатов, полученных аккредитованными лабораториями, в том числе и зарубежными. ВНИИМ стал членом ILAC в 2004 г., а в 2005 г. подписан меморандум о взаимном признании и сотрудничестве BIPM и ILAC. Главный постулат обеих организаций: «Измерено (или испытано) однажды – принято везде!»

Основной мировой тенденцией последних лет стало «traceability», то есть «прослеживаемость» результатов измерений к национальному эталону. Если раньше «фирма гарантировала» и этого было достаточно, то теперь, чтобы продать измерительную продукцию, она должна показать, с помощью какого эталона обеспечена правильность измерений. Другими словами, в практику международного товарооборота внедряется Российская (Советская) иерархическая система метрологического обеспечения.

Основой метрологического обеспечения энергосбережения служит единство измерений таких теплофизических величин, как теплопроводность или тепловое (термическое) сопротивление.

Теплопроводностью твердых тел называется один из видов переноса энергии, который возникает при наличии градиента температуры и в одномерном стационарном случае описывается законом Фурье:

$$q = -\lambda \cdot gradT,$$

где q – поверхностная плотность теплового потока; λ - коэффициент, характеризующий способность твердых тел проводить тепло. Он интересует нас как физическая величина, которая в Международной системе единиц СИ называется теплопроводностью.

За единицу теплопроводности принят ватт на метр-кельвин, численно равный теплопроводности вещества или системы тел, в которых при стационарном режиме с поверхностной плотностью теплового потока 1 Вт/м^2 устанавливается температурный градиент 1 К/м.

Систему обеспечения единства измерений теплопроводности в России возглавляет государственный первичный эталон [4], который до недавнего времени воспроизводил единицу и передавал ее размер в отдельных точках диапазона от 0,1 до 20 Вт/(м·К) с помощью набора однозначных мер теплопроводности, изготовленных из следующих материалов: органического стекла (ГОСТ 17622-72); оптических стекол марок ТФ1 и ЛК5 (ГОСТ 13659-78); оптического кварцевого стекла марки КВ (ГОСТ 15130-86); сплава ВТ6 (ГОСТ 19807-91) и нержавеющей стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72).

Сравнивая описанное состояние измерений, например, с термометрией, можно заметить, что в историческом аспекте оно соответствует времени до появления термостатов, когда температуру умели воспроизводить лишь в нескольких реперных точках.

Теплопроводность современных эффективных теплоизоляторов находится в интервале от 0,02 до 0,05 Вт/(м·К). Этот диапазон не охватывался существовавшей в России системой метрологического обеспечения. Актуальность его расширения была обусловлена, прежде всего, потребностями ЖКХ, Росатома, Росавиакосмоса и ВПК, где теплопроводность используемых теплоизоляционных материалов является сертифицируемым параметром и находится далеко за нижней границей диапазона первичного эталона.

Достоверность отечественных данных о теплопроводности теплоизоляционных материалов вызывала сомнения уже в девяностые годы прошлого века. В связи с этим по инициативе и под руководством НИИ строительной физики РААСН с 1993 по 1995 годы были проведены межлабораторные сличения результатов измерений теплопроводности одних и тех же образцов теплоизоляционных материалов отечественными и зарубежными испытательными лабораториями в диапазоне от 0,03 до 0,05 Вт/(м·К) [5]. В работе приняли участие фирма «Holometrix» (Кембридж, США), Институт исследований в области строительства (Оттава, Канада), фирма «Partek» (Паргас, Финляндия), НИИ Теплоизоляции (Вильнюс, Литва), Институт физико-технических измерений (Хабаровск, Россия), НИИСФ, ЦНИИ ЭП жилища, НИИ Мосстрой, НИЦ Министерства транспорта, НИЦ «Физтех» (Москва, Россия).

Расхождение между результатами измерений, полученными зарубежными организациями, не превышало 2 %, а между отечественными и зарубежными – находилось в пределах от 13 до 22 %. Систематическое отклонение от зарубежных данных составило 15 %.

По статистическим данным в 2007 г. в России введено в эксплуатацию 60,4 млн. м^2 жилой площади. Считая, что при возведении зданий хотя бы 1000 руб./м^2 приходится на теплоизоляционные материалы, получим перерасход по крайней мере 9 млрд. руб. в год. Такова цена недостаточного метрологического обеспечения.

Недостоверные данные о теплопроводности теплоизоляторов остались в действующих Сводах Правил [6] и все также приводят к миллиардным убыткам.

Основной проблемой в области измерений малых значений теплопроводности является отсутствие в природе материалов, пригодных для воспроизведения единицы на эталонном уровне. Теплоизоляционные материалы имеют гетерогенную структуру, в которой, кроме кондуктивного, имеют место конвективный и радиационный механизмы переноса теплоты. Это ограничивает применимость закона Фурье и ставит под сомнение саму возможность использования теплоизоляционных материалов в качестве эталонных мер теплопроводности.

В 2004 г. во ВНИИМ был разработан принципиально новый метод воспроизведения единицы теплопроводности в любой точке заданного диапазона [7]. Принцип действия средств измерений нового класса, реализующих предложенный метод, состоит в том, что некая система тел в определенных условиях с помощью управляющего воздействия приобретает любую заданную теплопроводность [8]. Другими словами, впервые удалось создать многозначную меру теплопроводности (МТМ). Комплекс аппаратуры, необходимый для воспроизведения единицы с помощью МТМ, по аналогии с термостатом предложено называть теплостатом.

С учетом изобретения теплостатов разработана новая концепция воспроизведения единицы и передачи ее размера.

Известная концепция основана на использовании нескольких однозначных мер теплопроводности. Для освоения новых диапазонов она требует проведения длительных исследований свойств новых материалов с целью определения их пригодности для создания однозначных мер теплопроводности.

Согласно новой концепции воспроизведение единицы и передача ее размера осуществляется в любой точке диапазона с помощью одной многозначной меры, изготовленной из хорошо изученных материалов. Это позволяет сэкономить время и деньги.

Для сравнения. Чтобы освоить диапазон до 0,03 Вт/(м·К), национальный метрологический институт США NIST затратил более 40 лет и исследовал несколько сотен материалов. ВНИИМ освоил диапазон до 0,02 Вт/(м·К), где вообще нет материалов, подходящих для создания эталонных мер теплопроводности, за 4 года.

Предложенная концепция реализована с помощью государственной поверочной схемы, которая является основой нового межгосударственного стандарта ГОСТ 8.140-2009 [9].

Государственную поверочную схему возглавляет государственный первичный эталон ГЭТ 59-2007 [10], в состав которого входит набор однозначных и многозначных мер теплопроводности, а также теплостат А-1, предназначенный для воспроизведения единицы и передачи ее размера методом прямых измерений и компарирования в диапазоне от 0,02 до 0,2 Вт/(м·К) при температуре от 250 до 350 К.

Теплостат А-1 воспроизводит единицу теплопроводности и передает ее размер со средним квадратическим отклонением результатов, не превышающим 0,2 % при пяти независимых измерениях. Неисключенная систематическая погрешность не превышает 0,6 %. Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, не превышает при пяти независимых измерениях 0,2 %. Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, не превышает 0,3 %. Соответственно расширенная неопределенность при доверительной вероятности 0,95 не превышает 0,8 %.

На 22 сессии ССТ (2004 г.) ВНИИМ, учитывая имеющиеся в стране проблемы с энергосбережением, выразил свою заинтересованность в проведении ключевых сличений в области малых значений теплопроводности. По предложению представителя ВНИИМ на 23 сессии ССТ (2005 г.) проведение указанных ключевых сличений было признано первоочередной задачей в области измерений теплофизических величин для национальных метрологических институтов. Повышенное внимание к предложению ВНИИМ и готовность к сотрудничеству в этом направлении проявили Великобритания, Германия, США, Франция и Япония. Метрологические характеристики теплостата А-1 были обсуждены и проанализированы специалистами рабочей группы WG9 в ходе рабочего визита во

ВНИИМ. Они подтвердили готовность эталонной установки А-1 к ключевым сличениям. Окончательно в сличениях приняли участие семь стран: Великобритания (NPL), Германия (PTB), Китай (NIM), Мексика (CENAM), США (NIST), Франция (LNE) и Россия (ВНИИМ).

Процедура сличений состояла в следующем. LNE (организация-пилот) изготовила из минерального волокна (MW) и экструдированного пенополистирола с добавлением графита (EPS) крупногабаритные образцы, а затем, последовательно уменьшая эти образцы, вырезала из них эталонные меры с заданными геометрическими размерами и поочередно посылала их в каждую из стран – участниц сличений для измерений теплопроводности (из подобных материалов изготавливают лучшие из известных на сегодняшний день однозначные меры теплопроводности). Порядок циркуляции эталонных мер показан в таблице 1. Их толщина составляла 35 (EPS_{35}) и 70 мм (EPS_{70}). Для PTB были изготовлены меры толщиной 20 и 25 мм (далее PTB_{20} и PTB_{25}). Теплопроводность измерялась при перепаде температуры на образце 20 К и средней температуре 10 °С (λ_{10}), 23 °С (λ_{23}) и 40 °С (λ_{40}).

Таблица 1

Порядок циркуляции образцов между странами – участницами сличений

Институт	Дата получения образца из LNE	Дата возврата образца в LNE	Длительность измерений, сут.	Сторона (диаметр) образца, мм
NIST	26.12.2006	20.03.2007	84	(1016)
LNE	20.03.2007	18.07.2007	120	610
PTB	23.04.2007	Не возвращен	?	200
NPL	18.07.2007	05.11.2007	109	610
VNIIM	12.01.2008	18.02.2008	37	(330)
NIM	20.03.2008	03.10.2008	197	330
CENAM	18.12.2008	16.12.2008	363	300

Отметим, что в США образцы находились 84 дня, в Мексике – без малого год. С помощью теплостата ВНИИМ измерения теплопроводности исследуемых образцов проведены за 10 дней (за вычетом рождественских каникул и времени на оформление таможенных документов). Это подтверждает высокие эксплуатационные характеристики теплостата А-1.

От PTB в сличениях участвовали две эталонных установки: PTB^1 и PTB^2. Перед завершением сличений в LNE были проведены повторные измерения теплопроводности контрольных образцов (LNE^1).

Официально сличения закончены 20.02.2010, о чем было доложено на сессии CCT, состоявшейся 05.05.2010. Итоги сличений опубликованы в трудах 30-й Международной конференции по теплопроводности [11].

Результаты измерений теплопроводности EPS_{35}, EPS_{25} и EPS_{20}, при 23 °С по данным пяти опытов каждого из участников сличений в хронологическом порядке представлены на рис. 1.

Видно, что за 3 года теплопроводность контрольного образца заметно увеличилась (на 1,5 %). Остается только предполагать, что теплопроводность эталонных мер, испытанных в различных институтах, также находилась в пределах 1,5 %. Овалом отмечены результаты измерений с минимальной случайной составляющей погрешности, которые принадлежат NIST, LNE, NPL и ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

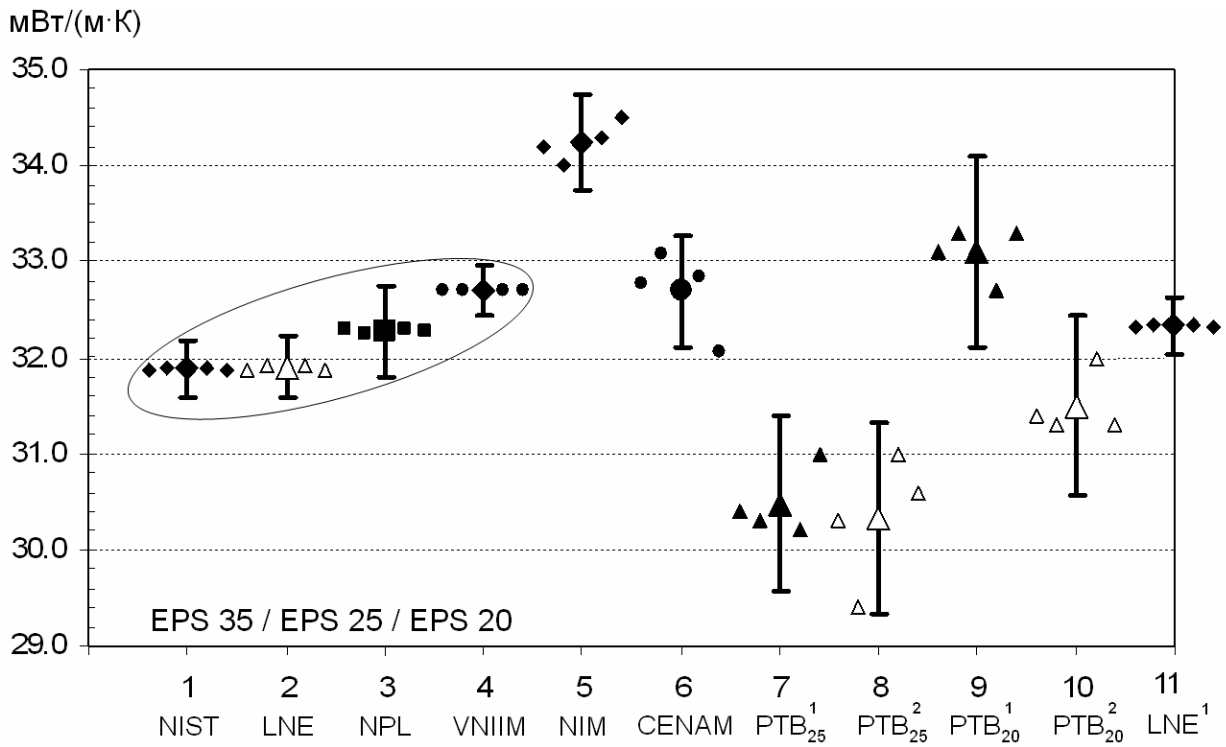


Рис. 1 Результаты измерений теплопроводности EPS_{35}, EPS_{25} и EPS_{20}, при 23 °C

Результаты измерений теплопроводности материала MW толщиной 35 мм при 23 °C по данным пяти опытов каждого из участников сличений в хронологическом порядке представлены на рис. 2.

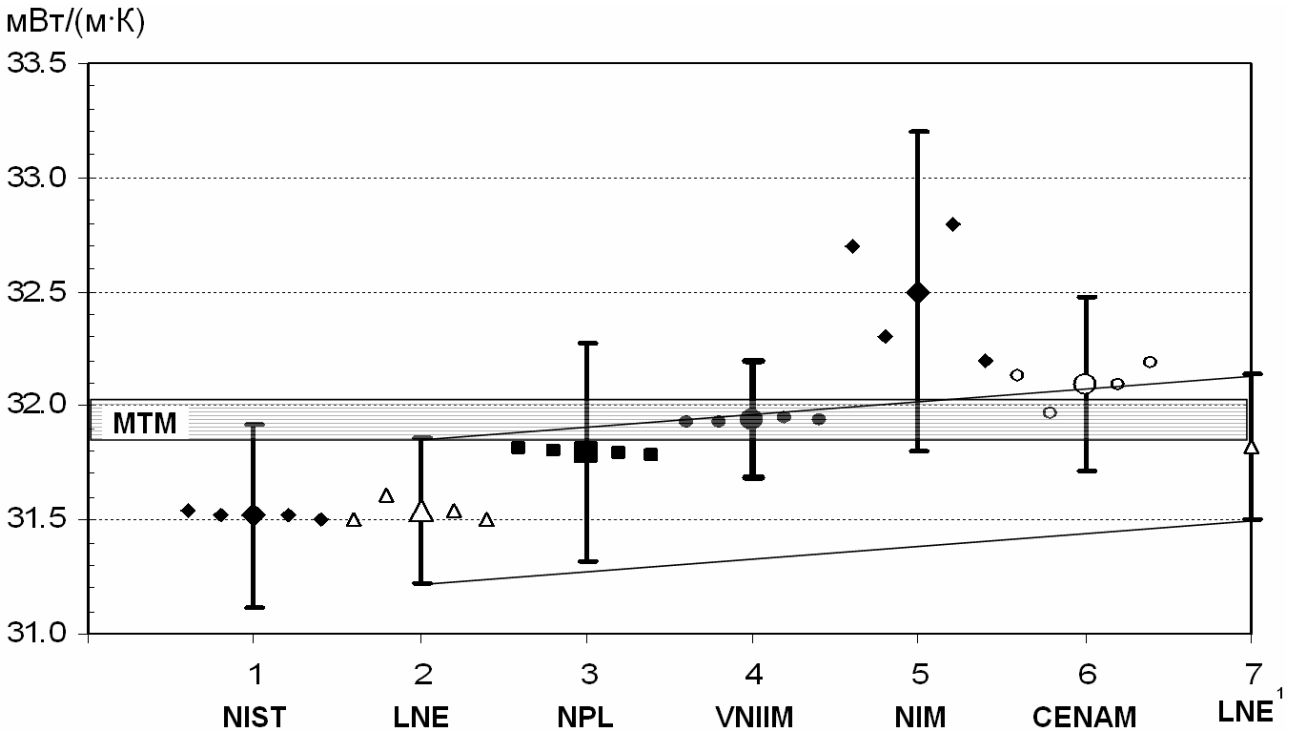


Рис. 2 Результаты измерений теплопроводности материала MW толщиной 35 мм при 23 °C. Показаны интервалы изменения номинального значения теплопроводности MW и MTM.

За 3 года теплопроводность контрольного образца MW при температуре от 10 до 40 °С увеличилась на 1,3-1,7 %. За то же время изменение теплопроводности изготовленных во ВНИИМ многозначных мер не превысило 0,5 %.

С учетом выявленного временного дрейфа теплопроводности материала EPS и большого разброса результатов измерений (см. рис. 1) целесообразно сравнить данные ВНИИМ с результатами, полученными предыдущим (NPL) и последующим (CENAM) участником сличений (результаты NIM выходят даже за пределы полуторапроцентного интервала). Эти данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерений теплопроводности образцов EPS_{35} [мВт/(м·К)]

Институт	λ_{10}	U_{10}	$\Delta\lambda_{10}$	λ_{23}	U_{23}	$\Delta\lambda_{23}$	λ_{40}	U_{40}	$\Delta\lambda_{40}$
NPL	30,70	0,48	-0,30	32,30	0,46	-0,26	34,42	0,52	0,00
VNIIM	31,18	0,25	0,18	32,70	0,26	0,14	34,52	0,28	0,10
CENAM	31,13	0,59	0,13	32,69	0,59	0,13	34,31	0,62	-0,11

Здесь U_{10}, U_{23}, U_{40} и $\Delta\lambda_{10}$, $\Delta\lambda_{23}$, $\Delta\lambda_{40}$ – соответственно нормируемая расширенная неопределенность и отклонение от среднего для каждого участника сличений при температуре 10 °С, 23 °С и 40 °С.

Результаты измерений теплопроводности образцов MW представлены в таблице 3. Поскольку в этих измерениях не участвовала аппаратура PTB, отличающаяся большим разбросом показаний, здесь имеет смысл привести все полученные результаты.

Таблица 3

Результаты измерений теплопроводности образцов MW [мВт/(м·К)]

Институт	λ_{10}	U_{10}	$\Delta\lambda_{10}$	λ_{23}	U_{23}	$\Delta\lambda_{23}$	λ_{40}	U_{40}	$\Delta\lambda_{40}$
NIST	29,98	0,40	-0,42	31,52	0,40	-0,53	33,51	0,40	-0,39
LNE	30,02	0,30	-0,38	31,54	0,32	-0,51	33,60	0,34	-0,30
NPL	30,22	0,45	-0,18	31,82	0,48	-0,23	33,96	0,51	0,06
VNIIM	30,48	0,24	0,08	31,94	0,26	-0,11	33,95	0,27	0,05
NIM	-	-	-	32,50	0,70	0,45	34,10	1,60	0,20
CENAM	31,13	0,59	0,73	32,69	0,59	0,64	34,31	0,62	0,41
LNE[1]	30,59	0,30	0,19	32,32	0,30	0,27	-	-	-

Заметим, что для всех результатов, полученных ВНИИМ, отклонение от среднего значения не превышает нормируемой расширенной неопределенности теплостата А-1. Это свидетельствует о корректности оценки его метрологических свойств.

Итак, лучшие из существующих на сегодняшний день за рубежом однозначных мер теплопроводности характеризуются дрейфом 1,3-1,7 % за 3 года. Они выполнены из полужесткого материала, что существенно затрудняет определение их толщины. МТМ, созданная во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, характеризуется шероховатостью рабочих поверхностей по 12-14 классу чистоты и отклонением от плоскостности в пределах 0,01 – 0,03 мм. Дрейф теплопроводности не превышает 0,5 %.

Внедрение новых однозначных и многозначных эталонных мер ВНИИМ позволило освоить выпуск новых средств измерений и сертифицировать для применения в России зарубежные средства измерений с пределом допускаемой основной относительной погрешности от 2 до 7 %. Особое внимание было уделено разработке РСИ, предназначенных

для решения проблем энергосбережения. Эта аппаратура выпускается серийно и применяется более чем в 20 испытательных центрах России, Беларуси и Казахстана.

Одним из наиболее точных рабочих средств измерений на сегодняшний день является теплостат А-1 – полный аналог эталонной установки, которая участвовала в ключевых сличениях.

В таблице 4 приведен полный перечень внесенных в государственный реестр РФ рабочих средств измерений теплопроводности. Следует отметить, что в этом списке присутствует гораздо меньше типов средств измерений, чем представлено в Интернете. Рекламируемые разработчиками средства измерений зачастую имеют метрологические характеристики, которые существенно отличаются от декларируемых в худшую сторону. Несколько подобных средств измерений не смогли пройти государственные испытания, а одно из широко разрекламированных в Интернете средств измерений, которое было продано заграничному предприятию, на поверку оказалось просто неработоспособно.

Таблица 4

Рабочие средства измерений теплопроводности,
внесенные в государственный реестр РФ (с 2001[1] по 2010 г.)

Тип	Дата внесения или срок действия	Разработчик (фирма-изготовитель)	Диапазон измерений		Погрешность, %
			Температура, °С	λ, Вт/(м·К)	
ВКУ-м*	2002	РКК «Энергия», Королев	-180 ÷ 100	0,04 ÷ 1,4	10
Э11550*	2002		Нет данных		
GHP 456 Titan	2008-2013	«NETZSCH-Geratebau GmbH», Германия	5 ÷ 80	0,02 ÷ 0,25	2**
HFM 436	2009-2014		-25 ÷ 95	0,03 ÷ 0,5	5
TCT 426	2009		20 ÷ 800	0,03 ÷ 20	10
ИТП-МГ4	2005-2010	ООО «СКБ Стройприбор», Челябинск	15 ÷ 25	0,02 ÷ 1,5	5 7 (зонд)
ИТ-2 (96 каналов)	2006-2011	ВНИИМ, С-Петербург, ОАО НПП «Эталон», Омск	-50 ÷ 50	0,02 ÷ 1,5	6
ИТС-1	2007-2012	ООО НПП «Интерприбор», Челябинск	15 ÷ 25	0,02 ÷ 1,5	5 7 (зонд)
λ-Meter EP 500*	2007	«Lambda-Meβtechnik GmbH Dresden», Германия	10 ÷ 40	0,02 ÷ 1,8	5
К1952*	2007	СПбГТИ (Технический университет), С-Петербург	100 ÷ 1050	0,1 ÷ 10	10 ÷ 15
λ-Meter EP 500*	2008	«Lambda-Meβtechnik GmbH Dresden», Германия	10 ÷ 50	0,02 ÷ 0,25	5
МИТ-1	2008-2014	ООО НПП «Интерприбор», Челябинск	-10 ÷ 50	0,03 ÷ 2	7 (зонд)
А-1***	-	ВНИИМ, С-Петербург	-30 ÷ 80	0,02 ÷ 1,5	2

* Единичный экземпляр

** При градуировке по ГЭТ 59 -2007

*** Аналог эталонной установки А-1 государственного первичного эталона. Используется в качестве государственного первичного эталона Республики Казахстан.

С марта по октябрь 2010 г. прошли пилотные сличения по теплопроводности в диапазоне от 0,03 до 0,05 Вт/(м·К) при температуре от 10 до 40 °С в рамках КООМЕТ (тема 495/RU/10). В них смогли принять участие Россия (пилотная организация) и Казахстан. По предварительным данным расхождение результатов измерений не превысило 1 %.

[1] Считается, что срок годности рабочих средств измерений теплопроводности не превышает 10 лет.

Изучая динамику практической деятельности ВНИИМ, можно отметить, что в девяностые годы число поверок средств измерений теплопроводности по стране составляло 10 – 15 штук в год. Благодаря вновь разработанной аппаратуре потребности в метрологической продукции ВНИИМ увеличились более чем на порядок. Новые рабочие средства измерений производит Омский завод «Эталон», а также вновь организованные конструкторские бюро «Интерприбор» и «Стройприбор». Новые рабочие эталоны выпускает ВНИИМ. Организовано более десяти новых испытательных центров. Новыми средствами измерений снабжены заинтересованные организации ЖКХ, Росатома, Росавиакосмоса, ВПК и Российской Академии Наук.

Фактически за эти годы создан новый парк рабочих средств измерений и рынок метрологических услуг в области измерений теплопроводности эффективных теплоизоляторов, причем вклад коммерческих фирм в метрологическое обеспечение энергосбережения в общей сложности превысил 100 млн. руб. Затраты из госбюджета составили 3,3 млн. руб.

К сожалению, консолидировать усилия потребителей, заинтересованных в создании метрологического обеспечения измерений теплопроводности более 20 Вт/(м·К), до настоящего времени не удалось. Таким образом, большинство металлов и сплавов не имеют достаточного метрологического обеспечения измерений теплопроводности. Традиционный путь создания необходимого метрологического обеспечения на основе однозначных мер теплопроводности, изготовленных из различных материалов, требует глубокого и длительного изучения их физических и теплофизических свойств.

В 2009 г. во ВНИИМ предложен метод воспроизведения единицы теплопроводности с использованием многозначных мер теплопроводности, который позволяет достаточно быстро решить задачу создания метрологического обеспечения в области до 400 Вт/(м·К) и выше [2]. Для реализации метода разработана новая установка – теплостат, который получил обозначение А-4. Принцип действия теплостата А-4 подробно описан в работе [13]. Созданы опытные образцы многозначных мер теплопроводности из меди и нержавеющей стали, которые, по нашим оценкам, с достаточно большой точностью могут воспроизводить единицу теплопроводности в диапазоне от 2 до 500 Вт/(м·К). Сообщение о создании этих средств измерений нового класса с интересом было встречено на 30-й международной конференции по теплопроводности [14]. Однако финансирование, необходимое для создания новой установки государственного первичного эталона и системы метрологического обеспечения, отсутствует.

С 2005 по 2010 гг в рамках рабочей группы WG 9 были проведены пилотные сличения по температуропроводности, в которых участвовало 4 страны: Великобритания, Китай, Франция и Япония (пилот), а также по радиационной термометрии, в которых участвовали 5 стран: Германия, Италия, США, Франция и Япония. К сожалению, Россия не смогла принять участие в этих сличениях из-за отсутствия необходимой аппаратуры эталонного уровня. В настоящее время результаты сличений обрабатываются.

В последние годы отечественный приборостроительный рынок активно захватывают зарубежные фирмы. В частности, это касается и приборов для измерения теплофизических параметров. В таблице 5 представлены зарубежные рабочие средства измерения температуропроводности, внесенные в государственный реестр РФ.

Таблица 5

Рабочие средства измерения температуропроводности,
внесенные в государственный реестр РФ.

Тип	Срок действия	Разработчик (фирма-изготовитель)	Диапазон измерений		Погрешность, %
			Температура, °С	Температуропроводность, $м^2/с$, 10^{-7}	
LFA 427	2009-2014	«NETZSCH-Geratebau GmbH», Германия	-70…800	1 … 4	8
LFA 447			20…300		
LFA 457			-70…800		

В таблице 6 представлены дифференциальные сканирующие калориметры, внесенные в государственный реестр РФ. Здесь t – температура, C – удельная теплоемкость, ΔH – удельная энтальпия.

Таблица 6

Дифференциальные сканирующие калориметры, внесенные в государственный реестр РФ

Тип	Срок действия	Разработчик (фирма-изготовитель)	Диапазон измерений			Погрешность, %
			t, °C	C Дж/(кг·К)	ΔH, Дж/г	
DSC1	2009 -2014	Mettler, Швейцария	25…500		1,0…3000	2,5
HP DSC1			25…500		1,0…3000	2,5
TGA/DSC1	2008-2013		25…1100		1,0…3000	3…5
LF1100			25…1100		1,0…3000	3…5
LF1600			25…1600		1,0…3000	3…5
DSC 822	2006-2011		-150…500		1,0…3000	2,5
DSC 823			-150…700		1,0…3000	2,5
DSC 827			22…700		1,0…3000	2,5
FP90/85			25…400		1,0…3000	5,0
DSC200	2008-2013	«NETZSCH-Geratebau GmbH», Германия	-150…600	50…2000	1,0…3000	3,0
204			-170…700	50…2000	1,0…3000	3,0
204F			-180…700	50…2000	1,0…3000	3,0
404			-120…1650	50…2000	1,0…3000	3,0
404F			-150…1650	50…2000	1,0…3000	3,0
Toni Call 7338	2010-2015	Toni Technik, Германия	8…55		1,5…15	5,0
C-80	2006-2011	SETARAM, Франция	20…300		1,0…3000	1
BT2.15			-196…200		1,0…3000	1
HT1000			20…1000		1,0…3000	1,5
STA 409PC	2008-2013	«NETZSCH-Geratebau GmbH», Германия	25…1550	50…5000		10
STA429CD			25…2400	50…5000		3,0
STA 449C			-120…1650	50…5000		2,5
STA 409CD			-160…2000	50…5000		2,5
STA 449F1			-180…2000	50…5000		2,5
STA 449F3			-150…2000	50…5000		10
Термоскан2	2006-2011	Аналит-прибор, С.Петербург	25…1000		3,5…1200	3,5Дж/г

Из таблиц 5, 6 видно, что в России в области измерений теплофизических параметров преобладают приборы западных фирм.

Однако, положительный опыт, накопленный Советскими и Российскими фирмами в области измерений теплофизических величин, равно как и наши достижения в области измерений теплопроводности, на мой взгляд, позволяют надеяться на возрождение отечественного теплофизического приборостроения.

Литература:

1. http://www.bipm.org
2. Текст Договоренности / Российская Метрологическая Энциклопедия. Под ред. Ю.В. Тарбеева // Санкт-Петербург: Лики России, 2001. С. 39-45
3. http://www.ilac.org

4. ГОСТ 8.140-82. ГСИ. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений теплопроводности твердых тел от 0,1 до 5 Вт/(м·К) в диапазоне температур 90÷500 К и от 5 до 20 Вт/(м·К) – в диапазоне температур 300÷1100 К
5. Гурьев В.В., Жолудов В.С., Петров-Денисов В.Г. Тепловая изоляция в промышленности. Теория и расчет // М.: Стройиздат, 2003. – 416 с.
6. СП 23-101-2004. Проектирование тепловой защиты зданий.
7. Патент 2276781. Способ определения теплопроводности материалов. Соколов Н.А. // Б.И., 20.05.2006.
8. Соколов Н.А. Метрологическое обеспечение энергосбережения (Измерение теплопроводности и связанных с ней величин)//Санкт-Петербург: МИО, 2005.–128 с.
9. ГОСТ 8.140-2009. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений теплопроводности твердых тел в диапазоне от 0,02 до 20 Вт(м·К) при температуре от 90 до 1100 К
10. Походун А.И., Компан Т.А., Соколов Н.А. и др. Модернизированные государственные первичные эталоны единиц теплофизических величин // Измерительная техника, 2009, № 8. – С. 55-59.
11. B. Hay, L. Cortes, B. Doucey, J.-R. Filtz, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, C. Stacey, R. Zarr, J. Zhang. International comparison on thermal conductivity measurements of insulating materials by guarded hot plate / Proceedings of the 30th International Thermal Conductivity Conference and the 18th International Thermal Expansion Symposium August 29–September 2, // USA, DEStech Publications, 2009, p. 79-87.
12. Патент 2343466. Способ определения теплопроводности материалов / Соколов Н.А. Опубл. 10 января 2009 в Б.И. № 1.
13. Соколов Н. А., Соколов А.Н. Многозначные меры теплопроводности для диапазона 20 – 500 Вт/(м·К) // Измерительная техника, 2009, № 7. – С. 43-46.
14. N.A. Sokolov and A.N. Sokolov. Multiple-Valued Measures of Thermal Conductivity for the Realization of Thermal Conductivity in the Range from 0.01 to 500 W/(m·K) / In Book of reports abstracts the 30th International thermal conductivity conference and 18th International thermal expansion symposium // USA, DEStech Publications, 2009, p. 67.

УДК 536.629.7

ГРАДИЕНТНАЯ ТЕПЛОМЕТРИЯ: МЕТОДЫ, СРЕДСТВА, РЕЗУЛЬТАТЫ

Сапожников С. З., Митяков В. Ю., Митяков А. В.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Россия, Санкт-Петербург

Предлагается система для измерений теплового потока, использующая градиентные датчики (ГДТП). В ГДТП реалимзуется поперечный эффект Зеебека: их термоЭДС пропорциональна тепловому потоку и не связана с толщиной датчика.

Показано, что постоянная времени ГДТП имеет порядок 10^{-8} … 10^{-9} с. Изготовлены, отградуированы и апробированы в лабораторных и промышленных условиях ГДТП на основе природных монокристаллов и выполненные из слоистых композитов, полученных методами диффузионной сварки.

Датчики использованы при исследовании процессов конвективного, радиационного и сложного теплообмена, в быстропротекающих процессах (в ударных трубах), в присутствии электромагнитных полей (в электрических машинах и в потоках низкотемпературной плазмы). Высокотемпературные датчики применены для диагностики и мониторинга теплового состояния поверхностей нагрева в газоплотных топках промышленных котлов.

Помимо измерения теплового потока, ГДТП позволяют измерять температуры (в том числе нестационарные); их удалось использовать в системах расходометрии, для определения касательных напряжений трения в аэродинамических процессах, для определения теплофизических и радиационных характеристик материалов, а также для мониторинга потребления электроэнергии.

По косвенным параметрам, приводящим к изменению теплового потока, ГДТП позволяют определять образование слоёв шлака, снега, других отложений, а также реагируют на очистку поверхностей теплообмена. Их можно использовать в качестве датчиков для систем кондиционирования.

УДК 536

ИНФОРМАЦИЯ О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ В ИНТЕРНЕТЕ: ТЕНДЕНЦИИ И ПРОБЛЕМЫ

Очков В. Ф.[1], Устюжанин Е. Е.[1], Знаменский В. Е.[1], Абдулагатов И. М.[2], Френкель М.[3]

[1]Московский энергетический институт (Технический Университет)
Россия, г. Москва
[2]Институт проблем геотермии РАН
Россия, г. Махачкала
[3]Национальный Институт стандартов и технологии
США

Введение

В работе анализируются Интернет - объекты, которые размещены в известных порталах (ОИВТ РАН, ГСССД … и др.) и содержат информацию о теплофизических свойствах рабочих тел. Нами выделено несколько видов таких Интернет – объектов. Рассмотрим характеристики информации, которую можно получить для теплофизических свойств веществ при обращении к тому или иному порталу на примере расчетной задачи, связанной с энергоустановкой. В рамках задачи пользователь выполняет оценки энергетических критериев *Z* бинарной геотермальной электростанции (БЭГС), работающей на двух рабочих телах H_2O и R134a, при этом он использует собственную программу (*CodeBS)*, которая предназначена для вычисления критериев *Z* при заданных граничных условиях *Y*, включая (*P, T, v, h* ...) свойства в заданных точках цикла. Программа *CodeBS*, создана в среде *Mathcad*.

Среди критериев *Z* выступают: термодинамический КПД *(COP*), работа турбин (*N*1,*N*2), подводимая теплота (*Q)*, и другие параметры цикла. *А*лгоритм, который положен в основу программы *CodeBS,* предусматривает этап, на котором пользователь должен: а) выбрать/скопировать из внешнего источника информации необходимые значения свойств *R* = (*v, h, s,* ...) для R134a и H_2O в заданных точках цикла, б) ввести их в *CodeBS* с клавиатуры *PC*.

По завершении этого этапа программа *CodeBS* рассчитывает критерии *Z* при заданных граничных условиях, *Y=(P, T, v, h, ...).* В качестве параметров *Y* выступают *P* и *T* (давление и температура) на входе в турбину 1, использующую H_2O, а также другие численные данные для бинарного цикла. В программе *CodeBS* имеются уравнения/связи *Z(R)* и *R(Y)* в аналитической или «численной» форме.

С позиции терминологии в данном примере пользователь проводит теплофизические расчеты применительно к критериям *Z* энергоустановки, то есть выполняет **ТФ–моделирование критериев** *Z* для БЭГС при заданных граничных условиях *Y.*

Теоретическая часть

В качестве внешнего источника информации пользователь имеет возможность выбрать один из известных порталов (ОИВТ РАН, ГСССД и др.), где размещены TF–объекты, то есть текстовые файлы, которые содержат табулированные значения *R* = (*v, h, s,* ...) при фиксированных аргументах (*P, T*) для ряда веществ (R134a, H_2O и др.). Пользователь обращается к TF–объекту и, используя опции «выбор вещества», «показ таблицы»

и «копирование», копирует табличные значения $R_i = (v, h, s,\ldots)_i$, ориентируясь на граничные значения $Y_i = (T_i,P_i)$. Далее пользователь вносит R_i в Code BS и вычисляет критерии Z при заданных граничных условиях. Термин «текстовый» показывает, что TF–объект не использует программу или exe – file, которые осуществляют вычисление свойства R.

В порталах представлен второй вид Интернет - объекта, названный нами как EF–объект. Эта форма содержит закрытую программу CodeEF или exe–file, с помощью которого пользователь вычисляет свойства R. EF–объект предлагает пользователю такие опции, как: 1) ввод граничных условий Y, 2) запуск программы CodeEF, 3) вывод результата R на экран и 4) копирование R.

Термин «закрытая программа» подчеркивает то обстоятельство, что, во-первых, EF–объект содержит exe–file, в котором запрограммирована заданная математическая формула (МС-формула) для вычисления свойства R, во-вторых, пользователь не может получить доступ к МС-формуле. В EF–объекте отсутствует опция, которая выводит МС-формулу на экран и допускает копирование заданной МС-формулы.

Например, в Интернет - портале ОИВТ РАН [12] находятся EF–объекты, которые предлагает пользователю такие опции, как: 1) выбор вещества, например, R134a, 2) ввод граничных условий (вид термодинамического свойства (энтальпия h), входные параметры Y =(P.T) и др.), 3) запуск программы CodeR134aEF для вычисления R(Y), 4) вывод результата R= (h,P,T) на экран.

Третья более сложная форма Интернет–объекта, названная нами как OF – объект, содержит открытую интерактивную программу в среде Mathcad для расчета термодинамического свойства R. Эта программа, называемая как CodeOF, предоставляет пользователю такие опции, как: 1) ввод граничных условий Y, 2) запуск программы CodeOF и вычисление R, 3) вывод результата R на экран, 4) показ на экране МС-формулы, по которой вычисляется свойство R и 5) копирование МС-формулы.

Подчеркнем, что OF–объект представляет собой Интернет - версию программы CodeOF. OF–объект размещается на сервере Интернет - портала и содержит: а) программу CodeOF для вычисления свойства R(Y), б) необходимые операторы, которые дают возможность привлекать средства информатики и Интернет – ресурсы.

OF–объект предоставляет следующие возможности в рассматриваемом примере для БЭГС: 1) наряду с получением результата R(Y) пользователь копирует МС-формулу для вычисления R в индивидуальную программу CodeBS и 2) пользователь может модернизировать свою программу для ТФ - моделирования критериев Z.

Авторами создан Интернет - портал «WaterSteamPro» (адрес www.wsp.ru) и сайт http://twt.mpei.ac.ru/tthb (2006 г.), в котором размещен OF–объект, условно названный нами в статье как WaterOF и разработанный для вычисления термодинамических свойств воды при определенных граничных условиях. Соответствующая открытая интерактивная программа CodeWaterOF в среде Mathcad использует известную формуляцию IF-97 [4], которая содержит около ста формул и предназначена для расчета термодинамического свойства R. Программа CodeWaterOF позволяет пользователю вычислять свойства воды в соответствии с международным стандартом, предложенным Wagner (1997 г.). Объект WaterOF был сформирован с помощью программных инструментов (Mathcad и другие пакеты), а также Интернет–ресурсов.

Представление о том, какие источники информации необходимо использовать для создания алгоритма и соответствующей интерактивной программы CodeWaterOF, дает схема (рис. 1) на примере ТФ - моделирования критериев Z для энергоустановки ПГУ КУ.

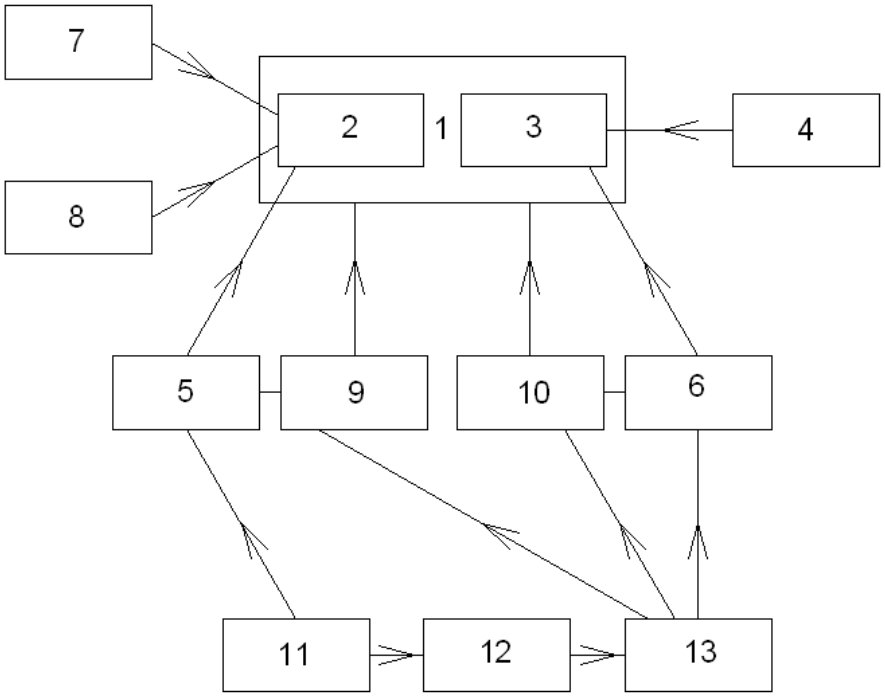


Рис. 1. Открытый интерактивный алгоритм *PowerOF* и его функциональные связи
*1 – открытый алгоритм PowerOF; 2 – часть, связанная с расчетными формулами; 3 - часть, связанная с информатикой и Интернет – ресурсами; 4 – информатика; 5 – Mathcad - ресурсы; 6 - Интернет – ресурсы; 7 – теплофизика; 8 – энергоустановка; 9 - открытая интерактивная программа CodePowerOF; 10 - операторы, обеспечивающие размещение и функционирование програ*ммы *CodePowerOF на сервере; 11 –* компьютер *PC пользователя; 12 – Интернет; 13 – сервер и Интернет - портал.*

Пользователь, работая с объектом *WaterOF*, имеет ряд опций:

а) ввод с клавиатуры таких параметров, как **входные данные** – Y = (*P,T* и другие граничные условия), при которых необходимо получить численные значения *R*,

б) запуск программы *CodeWaterOF* и вычисление *R* с помощью команды «*Recalculate*»,

в) вывод на экран *PC* **выходных данных** в виде массива *R* = (*v, h, s* …),

г) считывание/копирование *R*.

Наряду с указанными опциями, которые имеются в упомянутой выше *CodeR134aEF* **–** программе, рассматриваемый объект *WaterOF* предлагает следующие опции:

1) показ МС-формул, по которым вычисляются свойства *R*, то есть пользователю представлены на дисплее формулы, примененные в алгоритме *CodeWaterOF* и записанные на языке *Mathcad*,

2) копирование МС-формул.

Вариант с привлечением программы *CodeWaterOF* в рассматриваемом примере применительно к БЭГС дает пользователю следующий результат: $R = (Ps_i\ h', h'')$ при введенных граничных условиях $Y = T_i = 70\ ^{o}C$ (Рис.2).

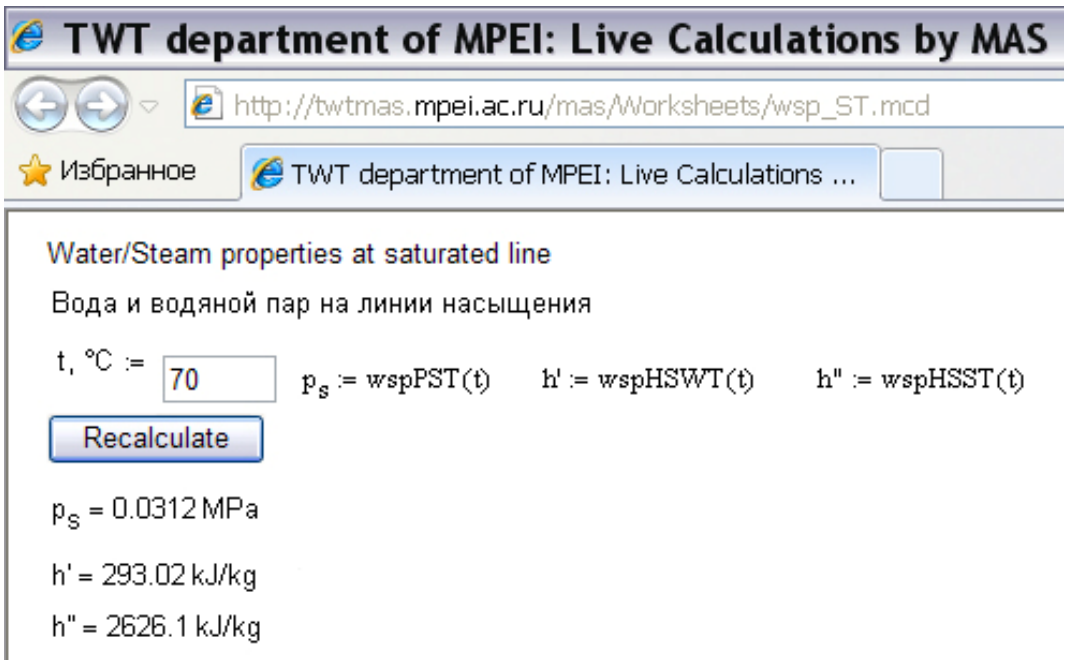


Рис.2. (Ps_i ,T_i) опции, используемые при создании таблицы свойств H2O на линии насыщения.

На диалоговом окне представлены функции, wspPST, wspHSWT, wspHSST, которые используются для вычисления свойств, Ps_i *h',h",* которые взяты из пакета WaterSteamPro. Подразумевается, что пользователь может подключиться к данному пакету. Пользователю дана возможность переносить эти функции в роли своеобразных «кирпичей» при «строительстве» собственной *Mathcad* – программы, и ему не нужно непосредственно создавать и вводить математические формулы для определения энтальпии и других термодинамических свойств применительно к собственной задаче.

Отметим, что в настоящее время ТФ–моделирование критериев *Z* применительно к энергоустановкам, а также к некоторым технологиям осуществляется в средах *математических пакетов Mathcad, Matlab, Maple, Mathematica* и др. [11]. Молодое поколение (научные работники, преподаватели, студенты и др.) предпочитает использовать эти пакты. Наш анализ показывает, что переход от языков программирования (*C, BASIC, Pascal, Fortran* и т.д.) к *Mathcad* позволяет существенно сократить по времени процесс ТФ–моделирования применительно к упомянутой задаче и аналогичным вариантам ТФ - моделирования.

Подчеркнем, что наряду с численными результатами, которые являются сходными с результатами *EF*–объекта, *OF*–объект может дать пользователю существенную дополнительную информацию: 1) о методике расчета свойства *R*, в виде МС-формулы, 2) о важных характеристиках алгоритма, который реализуется в открытой программе *CodeOF*.

С позиции терминологии под **алгоритмом *CodeOF*** нами понимается алгоритм, который содержит формулы и указывает порядок их применения в процессе вычисления свойства *R(Y)*. В упомянутом алгоритме *CodeWaterOF* использованы как формулы для свойств *R*, описанные в IF – 97, так и дополнительные уравнения, которые разработаны авторами для вычисления *R* по заданным граничным условиям *Y*.

В рамках рассматриваемого примера пользователь может усовершенствовать исходную программу *Code BS* путем встраивания в него скопированных МС-формул.

Показ теплофизических формул в книжном/типографском виде (такая опция предусмотрена в открытом интерактивном алгоритме *CodeWaterOF*, формулы на дисплее представляются в символах *Mathcad*) дает пользователю весьма полное представление о формуляции, примененной в объекте *WaterOF*.

Анализ пользовательского спроса показал, что эффективность теплофизических расчетов, выполняемых с привлечением *TF*–объектов и табулированных свойства R_i = (*v, T, h, s, …*) для некоторого вещества *Substance*, можно увеличить, если модернизировать *TF*–объекты, а именно: дополнить их открытой интерактивной программой *CodeSubstanceOF*, которая предлагает новые опции.

Цель модернизации состоит в следующем. Работая в Интернет – портале, пользователь сможет: 1) ввести граничные условия *Y=T*, 2) запустить встроенную открытую интерактивную программу, 3) вычислить свойство R_i = (*v, T, h, s, …*), 4) вызвать на экран те МС-формулы, которые заложены в упомянутую программу, и скопировать их. Другими словами, в итоге такой модернизации текстовый объект превращается в *OF*–объект, именуемый *SubstanceOF*.

Рассмотрим **технологию** формирования открытого интерактивного алгоритма и соответствующего Интернет - объекта на примере интерактивного алгоритма *CodeFreonOF*, разработанного авторами применительно к теплофизическим свойствам *R* (давление насыщения (*Ps)* и др.) для фреона R134a на пограничной линии. Применительно к ТФ – моделированию *Z* - критериев БЭГС значения *Ps* необходимы для работы программы *CodeBS*.

В традиционном случае, если пользователю требуется получить данные о *Ps* с заданной малой погрешностью Δ(*Ps*), он может обратиться к известным компьютерным программам. Одна из мощнейших программ такого рода – это код REFPROP (www.nist.gov/srd/nist23.htm – [1]) Национального института стандартов и технологий США (НИСТ – www.nist.gov), поставляемый на дисках. На Рис.3 отображен «диалог пользователя», предлагаемый программой REFPROP, и таблица (Ps_i,T_i…) применительно к R-134a в диапазоне температуры от T_{min} = - 100 до T_{maxn}= 100 °C с шагом 5 °C. Дополнительно на Рис.3 поверх таблицы выведено диалоговое окно. Другими источниками, с помощью которых пользователь может получить *R = Ps* при заданных *Y,* являются такие объекты типа *TF*, как электронные таблицы НИСТ [7], или печатные ГСССД - издания авторов [8,9].

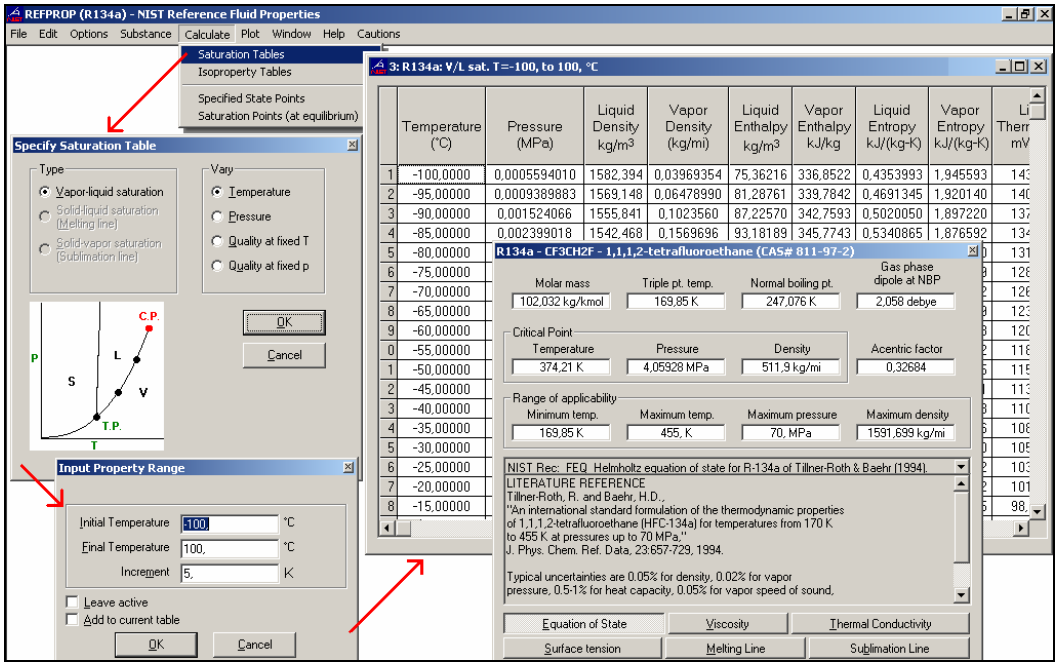


Рис.3. (Ps_i ,T_i) таблица и опции, используемые при создании таблицы свойств R-134a на линии насыщения в среде программы REFPROP

Нами предложена следующая технология, нацеленная на создание **открытого интерактивного алгоритма** и соответствующего *OF*-объекта. Эта технология показана ниже на примере (Ps_i, T_i ...) данных для R134a (Рис. 3), которые охватывают диапазон от T_{min} = –100°C до T_{max}, = 100 °C и включают граничные значения *Y*, необходимые для ТФ - моделирования критериев *Z* применительно к БЭГС.

На первом этапе следует создать программу *CodeFreonOF* в среде *Mathcad*.

На втором - перенести (скопировать и вставить) таблицу (Ps_i,T_i), полученную на основе REFPROP или из источников [7 … 9]. Программа *CodeFreonOF* содержит операторы (Рис.4), которые: 1) выполняют интерполяцию (Ps_i,T_i) и 2) производят вычисление *Ps* для входного параметра *Y= T* по команде «*Recalculate*». По существу *CodeFreonOF* генерирует в специфичной форме нужную для пользователя функцию *Ps(T)*, которая задана в границах $T_{min} < T < T_{max}$.

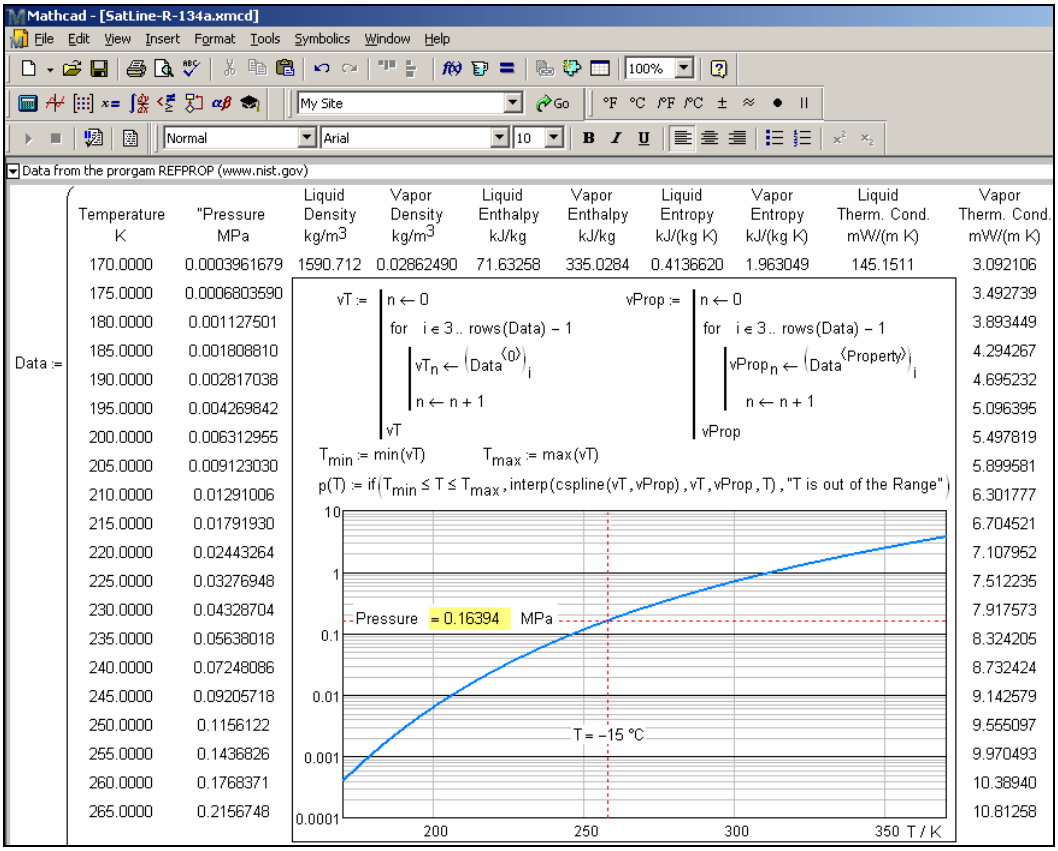


Рис.4. Диалоговое окно программы *Code FreonOF*, генерирующей значение давления насыщения и других теплофизических свойств R134a по заданной температуре *T*. Исходные данные, МС – формула для давления насыщения и график *Ps(T)*

В среде *Mathcad* нами выбраны инструменты (встроенные функции), используя которые, можно организовать сплайн-интерполяцию табличных данных, что и показано на рис. 4: функция *Ps(T)* генерирует (возвращает) давление *Ps* в зависимости от входного параметра *Y = T* с опорой на встроенные функции *interp* (интерполяция) и *cspline* (коэффициенты кубического сплайна). При этом программа *CodeFreonOF* дополнительно ведет контроль за значением вводимой температуры так, чтобы она не нарушала условия $T_{min} < Y < T_{max}$. Иначе интерполяция перейдет в экстраполяцию с последующей ошибкой[2].

[2] Это ограничение иногда необходимо снимать и позволять функции interp вести и экстраполяцию. Снимать это ограничение необходимо, если, например, методом последовательного приближения решается обратная задача –определяется температура *R* по давлению *Y*.

Кстати, о *погрешности* $\Delta(Ps)_{ad}$, которую значение *Ps* получает в результате работы *CodeFreonOF*. Программа REFPROP гарантирует высокую точность для опорных (Ps_i,T_i) данных: погрешность $\Delta(Ps)$ имеет уровень $\Delta(Ps) = 2\ 10^{-4}\ Ps$. Эта высокая метрологическая характеристика теплофизических данных подтверждена Экспертным советом НИСТ и признана международным научным сообществом.

Авторами разработана также методика создания *функции двух аргументов* (температура и давление, например), возвращающей теплофизическое свойство вещества в *однофазной области*. Эта методика подробно описана в [3]. В ее основу также заложена сплайн - интерполяция, но уже не двух векторов, а таблицы, содержащей несколько столбцов и колонок, при этом первый столбец содержит значения температуры, первая строка – значения давления, а ядро таблицы хранит значения свойств (плотность, энтальпия, энтропия и т.д.).

Вариант с привлечением кода REFPROP дает пользователю результат *R* на дисплее (Рис.3) в виде таблицы $(Ps_i, T_i \ldots)$ или массива чисел с фиксированным шагом для фреона R134a.

С позиции пользователя (Ps_i, T_i) массив можно рассматривать как некий аналог *TF*–объекта, который содержит Ps_i, T_i - данные на экране или в текстовом файле. Этапы диалога пользователь - REFPROP в процессе поиска *Ps* с использованием граничных условий *Y* освещены в Приложении 1.

На третьем этапе при формировании открытого интерактивного алгоритма следует создать Интернет - версию программы *CodeFreonOF*. Для этого с помощью программных средств, которыми располагают информатика и Интернет – ресурсы, нами размещена программа *Code FreonOF* на удаленный сервер. По завершении третьего этапа созданный объект *FreonOF* обеспечивает пользователю вход в диалоговое окно (Рис.5) и предоставляет необходимые опции для интерактивной работы.

В качестве опций пользователь получает (Рис.5): а) ввод температуры $Y = T_i$, б) вывод свойства $R = Ps_i$ (переменная Property), в) копирование *Mathcad*-документа в виде программы *Code FreonOF* или фрагментов из этой программы в виде МС – формул (*Mathcad* - functions). Пользователь имеет возможность рассчитать $R = Ps_i$ в диапазоне температур $T_{min} < Y < T_{max}$.

Кстати, отметим, что имеется возможность опубликовать программу *Code FreonOF* в Интернете по технологии *Mathcad Calculation Server* [3] для интерактивного сетевого применения[3].

Используя объект *FreonOF*, пользователь имеет возможность: 1) назначить свойство *R,* в том числе *Ps*, энтальпию, энтропию и др. на линии насыщения для R-134a (за это отвечает переменная Property), 2) ввести $Y = T_i$ по нужной температурной шкале (шкалы Цельсия, Кельвина, Фаренгейта или Ренкина), 3) нажатием кнопки «Recalculate» получить, например, $R = Ps_i$ в МПа[4], 4) увидеть на дисплее *PC* график $Ps(T)$ и положение расчетной точкой (Ps_i, T_i).

[3] В этой ситуации «возникают» некоторые юридические вопросы. Программа REFPROP приобретается в личное или корпоративное использование. Можно ли, данные, полученные с помощью программы REFPROP, публиковать в Интернете?! Получается так, что ее будут использовать и те, кто ее (программу REFPROP) не приобретал!

[4] Можно организовать расчет так, чтобы давление выдавалось с выбранными пользователем единицами: MPa, атм, psi, ksi и т.д.

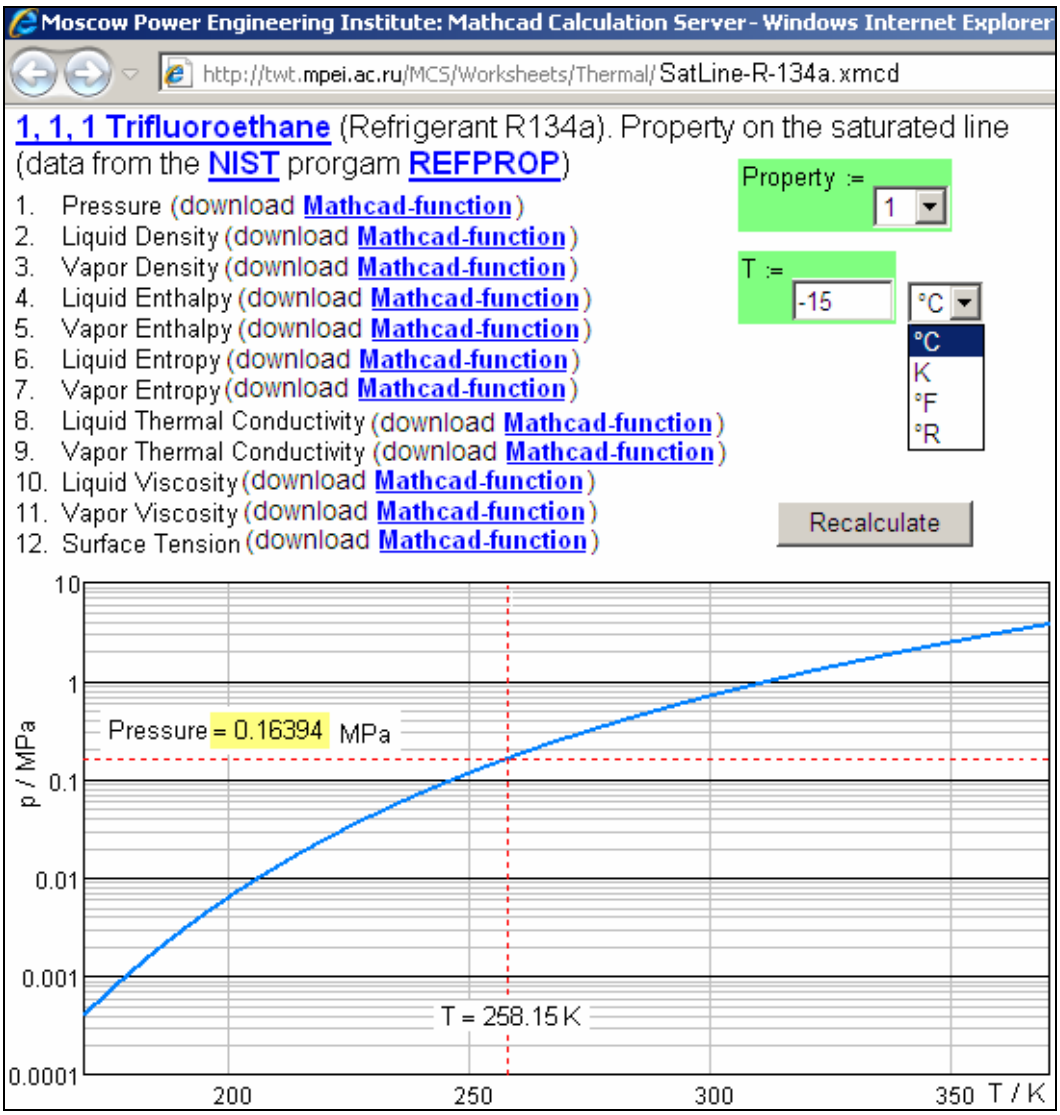


Рис.5. Диалоговое окно программы *CodeFreonOF*, генерирующей значение давления насыщения и других теплофизических свойств R134a по заданной температуре

График *Ps(T)*, дополняющий расчет (Рис.5), показывает пользователю, характер данной функциональной зависимости и допустимый диапазон изменения температуры.

Подобные Интернет - объекты созданы авторами и для других рабочих веществ, включенных в программу REFPROP. Чтобы выбрать вещество, достаточно либо зайти на сайт http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/tthb.html (сетевая версия справочника «Теплоэнергетика и теплотехника», содержит список этих хладагентов в разделе «Термодинамика») и выбрать нужное вещество, либо набрать нужный адрес сайта, заменив в адресе «литеры R-134a» (Рис.5), на «литеры R-11», если необходимо работать с указанным новым хладагентом.

Mathcad-функция, которая вычисляет *Ps*(*Y*) для R134a, приведена на Рис.6. Она интерполирует матрицу с двумя строками, хранящая дискретные значения температуры и давления хладагента R-134a на линии насыщения, сгенерированные программой REFPROP или взятые из *Mathcad*-матрицы, показанной на Рис.4. Эта матрица содержит два вектора vT и vP, по которым и ведется сплайн-интерполяция. Генерируемая при этом функция $P_{R\text{-}134a}(T)$ работает с размерными величинами – ее аргументом может быть только температура, а она «возвращает» давление. На Рис.5 показаны две опции: 1) оператор использует американские единицы (градусы Фаренгейта и psi – фунты силы на квадратный дюйм) и 2) оператор использует европейские единицы (градусы Цельсия и МПа).

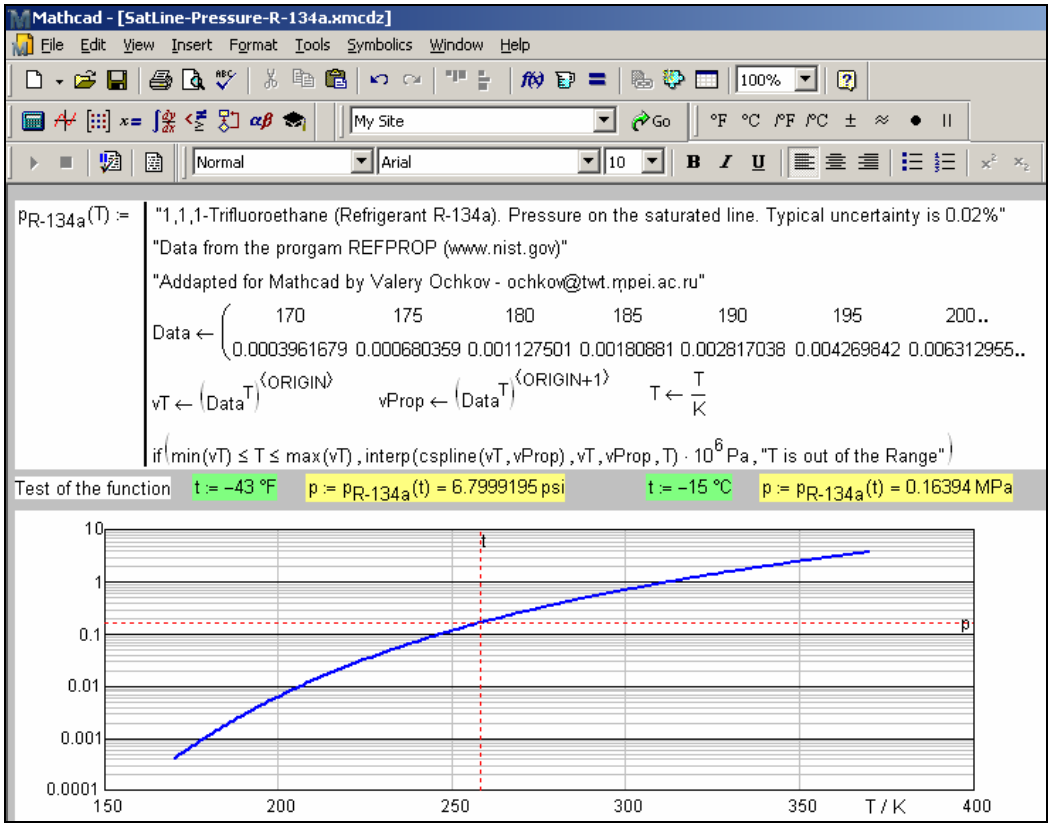


Рис.6. Диалоговое окно программы *CodeFreonOF*, показывающее *Mathcad*-функцию для вычисляет *Ps*(*T)* для R134a

В качестве **четвертой формы** Интернет–объекта рассмотрим *PowerOF*, который оперирует теплофизическими свойствами и может быть использован в ТФ - моделировании *Z* критериев некоторой энергоустановки, для которой являются характерными сложные граничные условия и большим количеством теплосиловых блоков в сравнении с БЭГС.

Соответствующая открытая интерактивная программа предоставляет пользователю такие опции, как: 1) ввод граничных условий *Y*, 2) запуск программы *CodePowerOF* и вычисление выходных параметров *W*. В качестве последних выступают значения *Z* - критериев энергоустановки, а также ряд теплофизических свойств *R* рабочих тел в заданных точках цикла и прочее.

Программа *CodePowerOF* представляет собой аналог программы *CodeBS,* рассмотренной выше. В ней имеются уравнения/связи *Z(Y)* и *R(Y)* в аналитической или «численной» форме.

В качестве примера приведем открытую интерактивную программу *CodePowerOF* [10], ориентированную на комбинированную электростанцию - бинарную парогазовую установку и котел – утилизатор (ПГУ КУ). Последняя использует два рабочих тела (H2O и продукты сгорания), и представлена в *CodePowerOF* такими энергетическими критериями, как реальный внутренний термодинамический КПД (η_i), работа турбин (l_{t_gt}, l_{t_st}), подводимая теплота (Q), работы насоса и компрессоров (l_{t_comp}, l_{t_fp} …) и другими.

Открытый интерактивный алгоритм содержит ряд формул, предназначенных для вычисления Z , в том числе КПД η_i при заданных граничных условиях *Y*

$$\eta_i = l_i/q_i, \qquad (1)$$

где l_i – внутренняя работа реального цикла, q_i – реальная подведенная теплота.

Внутренняя работа реального цикла ПГУ КУ представлена формулой

$$l_i = \left(l_{t_gt} \cdot \eta_{0i_gt} + l_{t_st} \cdot \eta_{0i_st}\right) - \left(\frac{l_{t_comp}}{\eta_{0i_comp}} + \frac{l_{t_fp} \cdot m_{st}}{\eta_{0i_fp}}\right), \quad (2)$$

где l_{t_gt}, l_{t_st} - работы адиабатного расширения турбин; l_{t_comp}, l_{t_fp} - работы насоса и компрессоров; m_{st} –расход пара относительно расхода газа; η_{0i_gt}, η_{0i_st} – внутренние КПД газовой и паровой турбин; η_{0i_comp}, η_{0i_fp} - внутренние КПД компрессора и насоса.

В качестве граничных условий *Y* выбраны степень компрессии воздуха π и другие характеристики, которые предусмотрены алгоритмом программы *CodePowerOF*, включая некоторые характеристики, входящие в (1, 2).

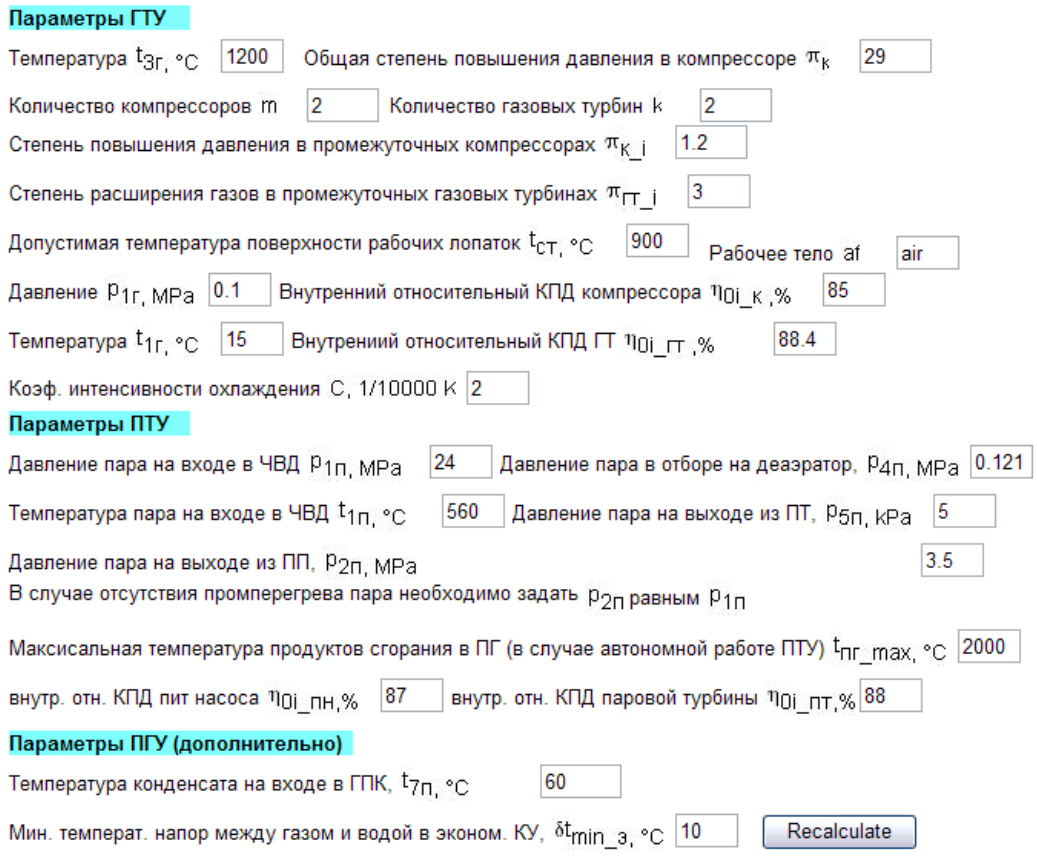


Рис.7. Диалоговое окно программы *Code PowerOF*, генерирующей значения энергетических критериев ПГУ КУ, термодинамических свойств и выходных параметров энергоустановки при заданных граничных условиях

Отметим, что формирование интерактивного открытого алгоритма программы *CodePowerOF* является нетривиальной задачей в связи со сложностью программирования уравнений/связей *Z(Y)* и *R(Y)* применительно к ТФ – моделированию КПД энергоустановки ПГУ КУ. Определенная база знаний, связанная с информатикой и Интернет – ресурсами, является необходимой для написания операторов, которые используются для размещения и функционирование программы *CodePowerOF* на сервере. Эта часть алгоритма (рис.1) должна обеспечить пользователю интерактивный доступ к программы *CodePowerOF*.

Диалоговое окно программы *CodePowerOF* показано на рис.7.

Программа *Code PowerOF* дает возможность пользователю выполнять численный эксперимент, в котором изучаются зависимости энергетических критериев ПГУ КУ от

различных граничных условий Y (температура газа на входе в турбину 1, степень сжатия газа в компрессоре 1, степень расширения газа в турбине 1 и др.).

Методические наработки, полученные авторами при создании интерактивного алгоритма *CodeWaterOF*, были использованы при формировании алгоритма программы *CodePowerOF*. Аналогичное замечание можно сделать и по отношению к МС - формулам, которые применены в программе *CodePowerOF* для расчета теплофизических свойств воды: они во многом совпадают с аналогичными МС - формулами, используемыми в программе *CodeWaterOF*.

Некоторые результаты испытания ПГУ КУ приведены на Рис.8, где показаны, в частности, характеристики оптимальных режимов работы ПГУ КУ, когда критерий $Z = COP$ достигает максимального значения в оптимальных граничных условиях Y_{opt}.

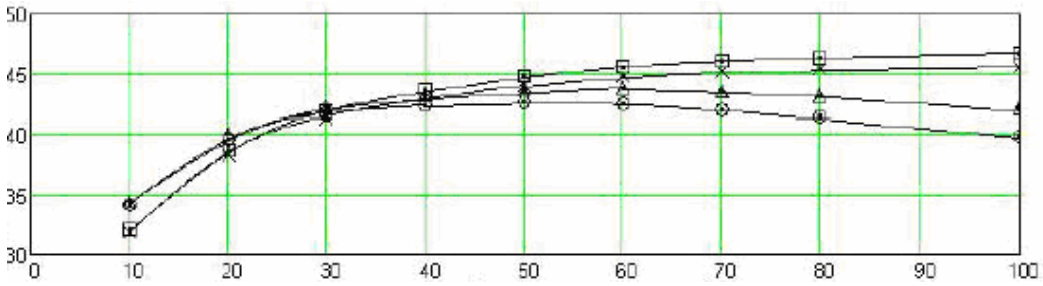


Рис. 8. Результаты исследования реального КПД ηi при различных граничных условиях, в том числе: температура газу на входе в ГТВТ составляет Т =1500 ^{o}C; степень сжатия в компрессоре 1 составляет $\pi 1 = 1{,}2$; степень расширения газа в турбине 1 составляет $\beta 1=3$.

Выводы

Среди рассмотренных видов Интернет - объектов, содержащих информацию о теплофизических свойствах *R,* наиболее успешными выступают *OF*–объекты, которые реализуют открытые интерактивные алгоритмы. Соответственно этим алгоритмам *OF*–объекты выдают пользователю численные результаты $R(Y)$ при заданных граничных условиях Y, при этом значения Y вводятся пользователем в интерактивной форме с помощью *PC*. Наряду с численными данными *OF*–объекты сообщают такую существенную для пользователя информацию, как: а) методика расчета свойства *R*, б) МС-формула и математический вид программы *CodeOF*, включая последовательность действий, в) Mathcad-документа в виде копии программы *CodeOF* или фрагмента из этой программы.

Более сложные Интернет-объекты, например, объект *PowerOF* [10], дают возможность пользователю выполнять оценки не только свойства $R(Y)$ рабочего тела, циркулирующего в энергоустановке, но и вычислять энергетические критерии $Z(Y)$ энергоустановки при заданных граничных условиях Y, в том числе определить характеристики оптимальных режимов, когда критерий $Z = COP$ достигает максимального значения при оптимальных граничных условиях Y_{opt}.

Авторами предусмотрена следующая «степень открытости» объекта *PowerOF*, при которой пользователь может изучить, а также и перенести на собственный *PC*: 1) МС-формулы для расчета теплофизических свойств *R* и аналогичные формулы для расчета энергетических критериев *Z* энергоустановки, 2) программу *CodePowerOF*. В этом варианте пользователь получает инструмент для ТФ – моделирования энергетических критериев *Z* применительно к собственной энергоустановке.

Для того чтобы показать, какие источники информации следует привлекать для создания открытого интерактивного алгоритма, и представить базу знаний, которая применяется в этом процессе, нами составлена схема рис. 1. На ней показаны компоненты алгоритма *PowerOF* и функциональные связи. Также отражены на ней: энергоустановка (8), для которой осуществляется ТФ – моделирование энергетических критериев, база знаний,

опирающаяся на научные направления (4,7), Маткад - и Интернет - ресурсы (5,6)*;* открытая интерактивная программа *CodePowerOF* (*9)*, включая МС формулы для вычисления теплофизических свойств, операторы (*10)*, обеспечивающие размещение и функционирование программы *CodePowerOF* на сервере; а также технические средства (11,12,13), на которые ориентируется открытый алгоритм.

Программ *CodePowerOF* допускает адаптацию к тем граничным условиям *Y* и компоновке блоков энергоустановки, которые интересуют пользователя.

Описанная в статье информационная технология, позволяющая формировать открытый интерактивный алгоритм для вычисления теплофизических свойств R134a, может быть применена для построения аналогичных алгоритмов, нацеленных на вычисление теплофизических свойств *R*(*Y*) других веществ в аналогичных граничных условиях *Y*.

Литература

1. Вассерман А.А., Мальчевский В.П. Банки данных и автоматизированные информационные системы по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // Технические газы, № 5, 2009 (http://www.nbuv.gov.ua/Portal/natural/TG/2009_5/2009_5_59-66.pdf).
2. Alexandrov A.A., Ochkov V.F., Orlov K.A. Steam Tables and Diagrams on Mathcad Calculation Server for Personal Computers, Pocket Computers and Smart Phones // Proceedings of the 15th International Conference of the Property of Water and Steam, Berlin/Germany, September 7–11, 2008 (http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/WSPHB/Berlin2008.pdf).
3. Очков В.Ф. Публикация в Интернете теплофизических свойств веществ: проблемы и решения при работе с таблицами//Труды Академэнерго, № 2, 2009 (http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/TablSite).
4. Александров А.А., Орлов К.А., Очков В.Ф. Исследование схем парогазовых установок с впрыском водяного пара в газовый тракт на основе разработанных прикладных программ по свойствам рабочих тел ПГУ. // Новое в российской электроэнергетике. 2004. № 4. С. 27–31.
5. Очков В.Ф., Пильщиков А.П., Чудова Ю.В. Открытые расчеты в теплоэнергетике на примере водоподготовки//Энергосбережение и водоподготовка. 2002. № 1. С. 21–24.
6. Очков В.Ф. Открытые расчеты процессов водоподготовки в Интернете // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 3. С. 72–73.
7. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).
8. Устюжанин Е.Е., Рыков В.А, Попов П.В., Реутов Б.Ф. «Таблицы стандартных справочных данных. Хладон R134a. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 169.85…374.13 К», ГСССД 182-97. Протокол №18 от 23.12.97. Деп. ВНИЦСМВ № 774-97 кк, 27.12.97 (2003), 24 с.
9. Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Рыков В.А., Реутов Б.Ф. Методика расчета термодинамических свойств хладагентов R-134a, R-143a и R-236ea на линии насыщения, включая критическую область. ГСССД МР 128-06. Деп. в ФГУП “Стандартинформ” 11.12.2006 г., № 715-06 ки. (2006), 22 с.
10. Волощук В.А., Очков В.Ф., Орлов К.А. Термодинамическая оптимизация простого бинарного цикла ПГУ с котлом-утилизатором с помощью современных информационных технологий // Вестник Национального технического университета "Харьковский политехнический университет", №2, 2010 г. С. 102-106.
11. Очков В.Ф. Интернет-версия справочника «Теплоэнергетика и теплотехника». 2007.
12. Интернет портал ОИВТ РАН (http://www.oivtran.ru/portal/index.html).

УДК 004.3.1

ПРИБОРНЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Платунов А. Е.[1], Кашунин Р. А.[1], Тындюк А. А.[2]
[1]СПбГУ ИТМО, [2]ООО «ЛМТ», Россия, Санкт-Петербург

Анализируется организация вычислительных систем, встроенных в измерительные комплексы для теплофизических экспериментальных исследований. Демонстрируется влияние условий применения таких вычислительных систем на их архитектуру, а также выделяется список основных требований, определяющих проектирование подобных вычислительных систем.

1. Введение

Любая измерительная система, в состав которой входит вычислительная техника, является частным случаем информационно-управляющей системы – цифровой системы контроля или управления некоторым реальным объектом. В случае, когда управляющая или контролирующая вычислительная система рассматривается как встроенная в объект контроля и разрабатывается параллельно с объектом контроля с единых позиций – речь идёт о встроенной вычислительной технике. Приборные вычислительные системы сегодня рассматриваются именно с таких общих позиций [1].

Ключевой особенностью процессов проектирования встроенных систем является широкое применение в них знаний из области, в которой с их помощью решается задача. Такой подход, безусловно, более проблематичен для специалистов, однако позволяет получать наилучшие решения, сбалансированные с точки зрения цены, функциональных качеств и надёжностных свойств. Одной из основных проблем в данном случае является то, каким способом учитывать в организации, алгоритмах, протоколах, параметрах элементной базы проектируемой вычислительной системы те или иные функциональные и нефункциональные особенности её применения в конкретной области. До сих пор не существует не только автоматизированных средств, но и общепризнанных в плане эффективности подходов в комплексном решении данной задачи.

Мы попытаемся продемонстрировать то, каким образом прикладная задача может повлиять на архитектуру и состав проектируемой для неё вычислительной системы, а также сформулировать содержание той информации, которая необходима специалисту в области вычислительной техники в виде технического задания на разработку приборной вычислительной системы для теплофизических измерений.

2. Приборная автоматика для теплофизических измерений

Рассматривая организацию специализированного вычислительного комплекса как организацию встроенной вычислительной системы, прежде всего, необходимо определить границы области её применения. В случае теплофизических измерений эта граница может определяться следующими условиями: во-первых, методикой измерения, определяемой физическим смыслом явлений, информацию о которых необходимо получить; во-вторых, внешними условиями проведения эксперимента (лабораторные или естественные), при которых исследуются теплофизические свойства; в-третьих, особенностями исследуемого образца материала. Границы области теплофизических исследований можно конкретизировать более детально, но в данной постановке задачи вполне достаточно перечисленных выше трёх условий. Их выбор не случаен, поскольку отражает основные аспекты, прямым образом влияющие на архитектуру вычислительной системы, встроенной в измеритель-

ный комплекс. Это, прежде всего, надёжность вычислителя, время его реакции на внешние события, вычислительная мощность, параллелизм операций, конструкцию, способ обмена данными, способ их хранения и обработки, энергосбережение, температурные режимы элементной базы и другие, функциональные и нефункциональные аспекты.

На рисунке 1 изображена гипотетическая установка для проведения теплофизических измерений образцов материалов.

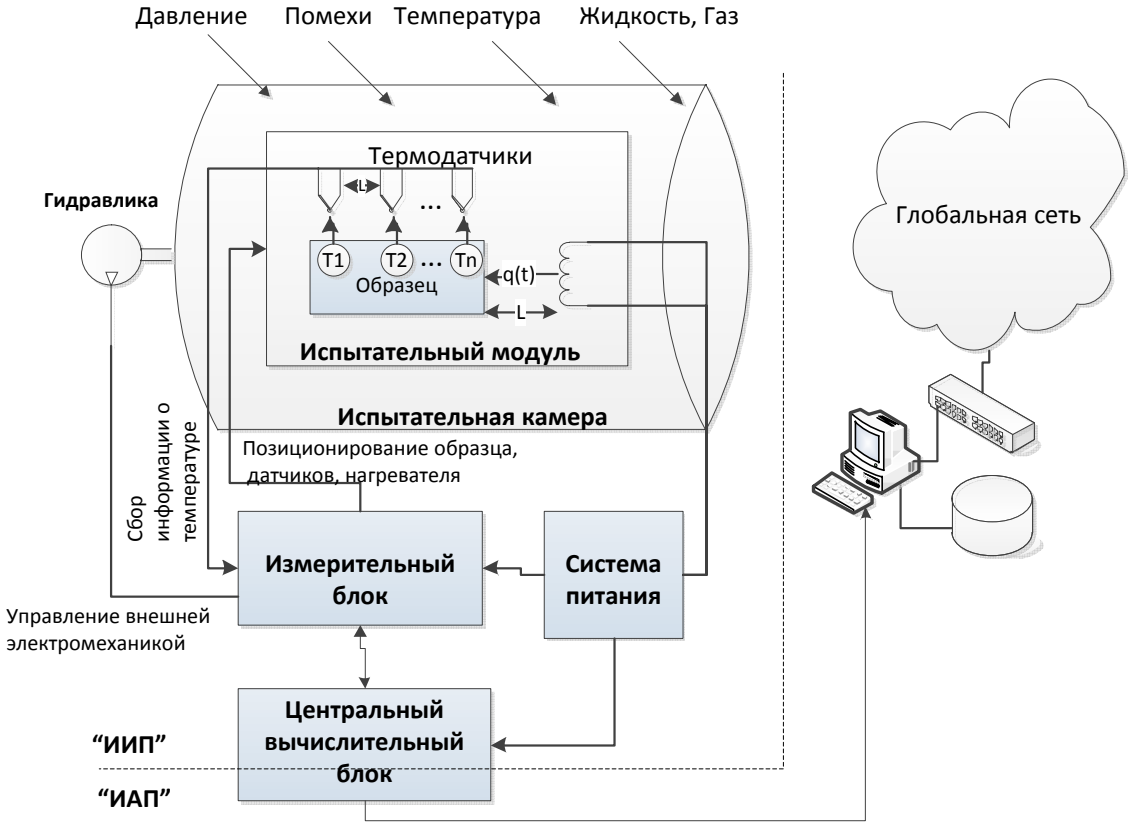


Рисунок 1. Обобщенная схема лабораторной установки

Средства для проведения теплофизического эксперимента можно условно разделить на три подсистемы:

- испытательный модуль (объект контроля), задачей которого является позиционирование образца, датчиков и нагревательных элементов с требуемой точностью;
- информационно-измерительную подсистему (ИИП), обеспечивающую непосредственное управление испытательным модулем и первичную обработку полученных экспериментальных данных;
- информационно-аналитическую подсистему (ИАП), предоставляющую средства автоматизации для анализа и интерпретации экспериментальных данных.

Существует большое количество вариантов таких установок и соответствующего оборудования для автоматизации экспериментов [2]. Наиболее интересен комплекс LabView фирмы National Instruments [3], как универсальный инструментальный комплекс, являющийся де-факто стандартом организации приборных измерительных и измерительно-аналитических систем. Ядром этого комплекса является стандарт PXI, обеспечивающий модульное наращивание измерительного оборудования. Инструментальная среда LabView предоставляет средства высокоуровневого программирования, в том числе графического, позволяя создавать измерительные комплексы практически любой сложности. Схему экспериментальной установки, изображённой на рисунке 1, можно напрямую перенести в аппаратно-программный базис LabView, включая центральный вычислительный

и измерительный блоки, а также систему питания и управления электромеханикой, гидравликой, нагревательными элементами.

Однако, особенности эксперимента, объекта исследования (образцов), а также находящаяся в зависимости от них методика измерений, могут очень сильно повлиять на такое положение дел, и общепризнанные стандарты в определённых случаях могут быть использованы лишь с целью интеграции ИИП в некоторую общую информационно-аналитическую систему, не более того.

3. Организация вычислительных систем для теплофизических измерений

На сегодняшний день существует достаточно большое количество методов получения теплофизических характеристик материалов: дифференциальная калориметрия, сканирующая термомикроскопия, оптические методы (регистрация инфракрасного излучения) и другие. Исследуемые образцы также могут быть представлены в самых различных масштабах: от микро- и наноструктур до систем теплоснабжения городов [4] и гигантских космических объектов, которые не могут быть помещены в лабораторные условия. Для того чтобы продемонстрировать влияние подобных факторов на организацию ИИП, можно детализировать в общем виде её структуру, выделив основные функциональные блоки и взаимосвязи между ними (рисунок 2).

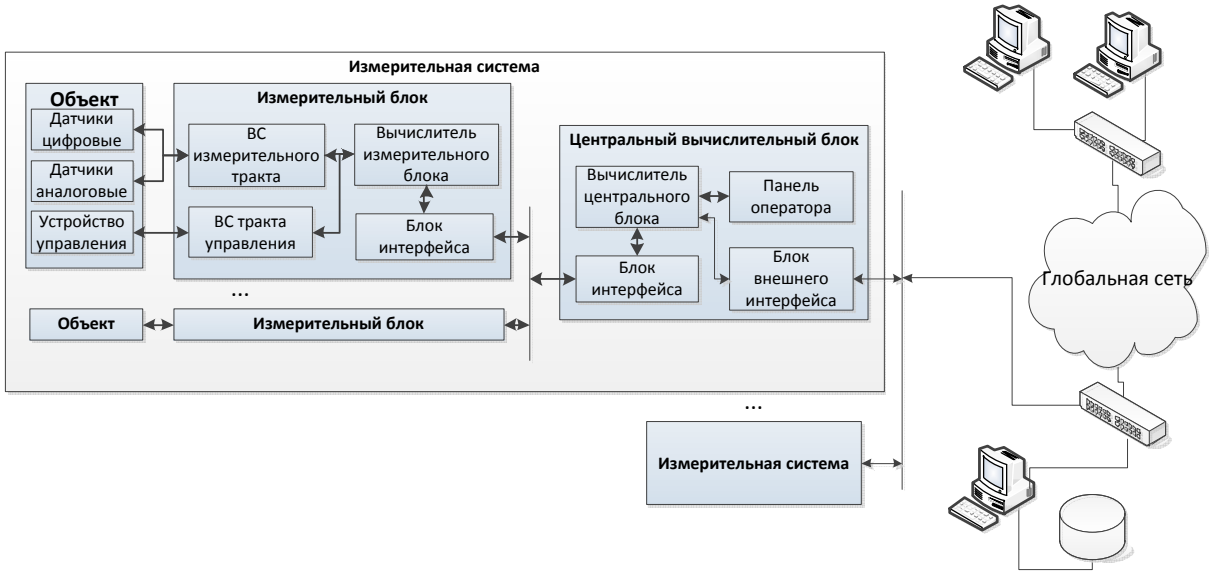


Рисунок 2. Структура измерительной системы для лабораторных экспериментов (ВС – вычислительная система)

Модуль сопряжения с объектом (на рисунке 2 - объект) представляет собой множество датчиков и сенсоров (в простейшем случае термопар) и устройств управления испытательным модулем (нагревательные элементы, шаговые двигатели, пьезоэлементы, гидравлические насосы и т.д.) Измерительный блок выполняет функции управления испытательным модулем. Наличие собственного вычислителя, связанного высокоскоростным внутрисхемным интерфейсом с измерительными и управляющими трактами, диктуется тем обстоятельством, что процесс получения первичных данных от датчиков и процесс управления испытательным модулем (нагрев или перемещение образца) могут протекать в условиях жёсткого реального времени. Например, это необходимо в случае исследования температурных характеристик образца методом дифференциальной калориметрии, или в случае пространственно-распределенного характера измерительной системы. Измери-

тельный блок связан с центральным вычислителем с помощью канала связи (блоки интерфейса на рис. 2).

Центральный вычислительный блок реализует функции первичной обработки данных, панели оператора, обеспечивает исполнение пользовательских алгоритмов управления ходом эксперимента (сценария), а также может предоставлять средства калибровки измерительных и управляющих трактов. Иерархию программного и аппаратного обеспечения, реализующего такую функциональность, иллюстрирует рис. 3.

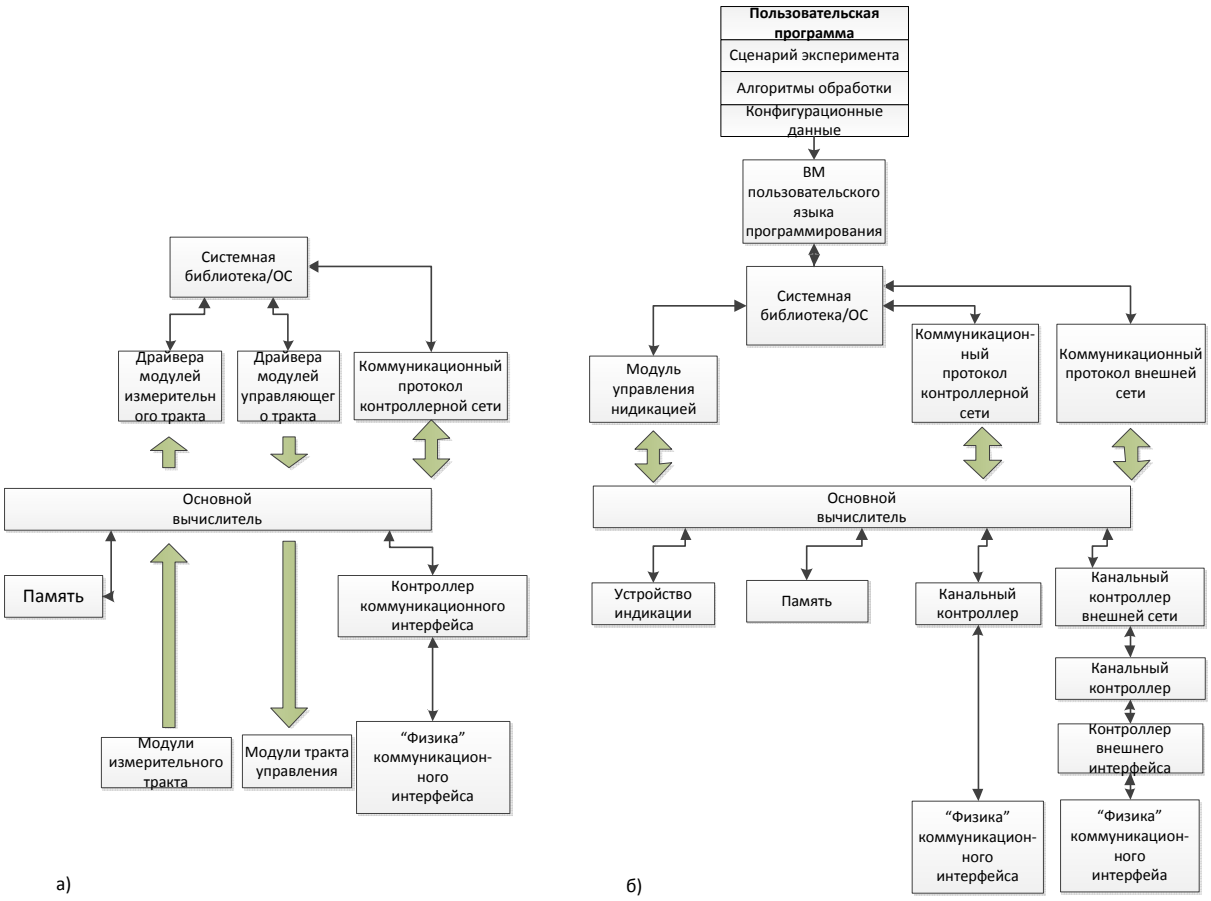


Рисунок 3. Организация ИИП установки для проведения теплофизических экспериментов в лабораторных условиях, а) измерительный блок; б) центральный вычислительный блок;

В иерархии блоков ИИП верхний уровень измерительного блока (рис. 3, а) представлен системной библиотекой или операционной системой реального времени, обеспечивающей обмен между коммуникационным протоколом контроллерной сети, объединяющим его с центральным вычислительным блоком и модулями измерительного и управляющего трактов. Основной вычислитель в простейшем случае может быть представлен микроконтроллером с необходимым набором периферии, включая модули управляющих и измерительных трактов в виде цифро-аналоговых и аналого-цифровых преобразователей. Потоки данных и команд через уровни иерархии “протокол” – “основной вычислитель” – “коммуникационный контроллер”, а также “драйвера измерительного/управляющего трактов” – “основной вычислитель” – “модули измерительного/управляющего трактов” при такой организации часто подчинены требованию жёсткого реального времени в соответствии с требованиями методов измерений.

На верхнем уровне иерархии основного вычислителя, как правило, реализуется виртуальная машина для поддержки функций пользовательского программирования сце-

нария управления измерительным блоком, а также для конфигурирования параметров эксперимента (время между отсчётами температур, коэффициенты для расчётов при первичной обработке и пр.) В простейших случаях, когда нет необходимости в сложных ресурсоёмких вычислениях, на этом уровне может осуществляться также и конечная обработка данных эксперимента. При необходимости связи с ИАП, работающей на персональном компьютере и выполняющей конечную обработку данных, или для включения всей измерительной подсистемы в состав более крупной распределённой системы автоматизации эксперимента может использоваться как канал контроллерной сети, так и выделенный коммуникационный канал (на рисунке 3 - канальный контроллер внешней сети). Требование реального времени для этого коммуникационного канала, как правило, не предъявляется, и обычно он реализуется в рамках Ethernet, USB или PCI. В качестве примера приведённой организации измерительного комплекса можно привести систему TFK фирмы ООО «ЛМТ» [5]. Однако, такая организация, ввиду наличия специальных требований по помехозащищённости при работе в агрессивных средах или при необходимости исследовать образцы чрезвычайно малых или больших размеров может претерпевать значительные изменения.

3.1 Влияние внешних условий эксперимента на организацию вычислительной системы в составе измерительного оборудования

Под внешними условиями в данном случае понимается наличие или отсутствие электромагнитных помех, высокого давления, агрессивного температурного воздействия на вычислительную систему, погруженность оборудования в жидкость и прочие внешние воздействия, от которых система должна быть защищена. Данные условия работы измерительного оборудования не редкость, если объектом теплофизического исследования является образец, находящийся во время эксперимента в естественной природной среде [4, 6].

В случае лабораторных измерений (рис. 1), влияние вышеперечисленных “вредных” для электроники факторов минимизируется размещением их вне испытательной камеры, применение же измерительных средств в природной среде равносильно их размещению внутри неё. Подобная ситуация в предельном случае коренным образом меняет организацию используемых в приборах вычислительных средств (рис. 4) и затрагивает практически все уровни иерархии (рис. 5). Таким образом, рассмотрение приборной вычислительной системы изолированно от исследуемого объекта уже невозможно.

Функции ИИП и ИАП измерительного комплекса в данном случае остаются теми же, что и в лабораторных условиях, но в составе системы появляются новые “интеллектуальные” блоки и механизмы, которые должны решить проблемы, связанные с влиянием таких факторов как:

1) наличие помех при передаче данных;
2) отсутствие источников постоянного энергоснабжения при относительно продолжительном времени эксперимента;
3) большие расстояния между точками регистрации температурных параметров и их относительно небольшое количество;
4) изначальная неопределённость координат размещения точек измерения.

Данный список можно продолжить, но уже его достаточно для того, чтобы проследить кардинальные изменения в организации вычислительных средств.

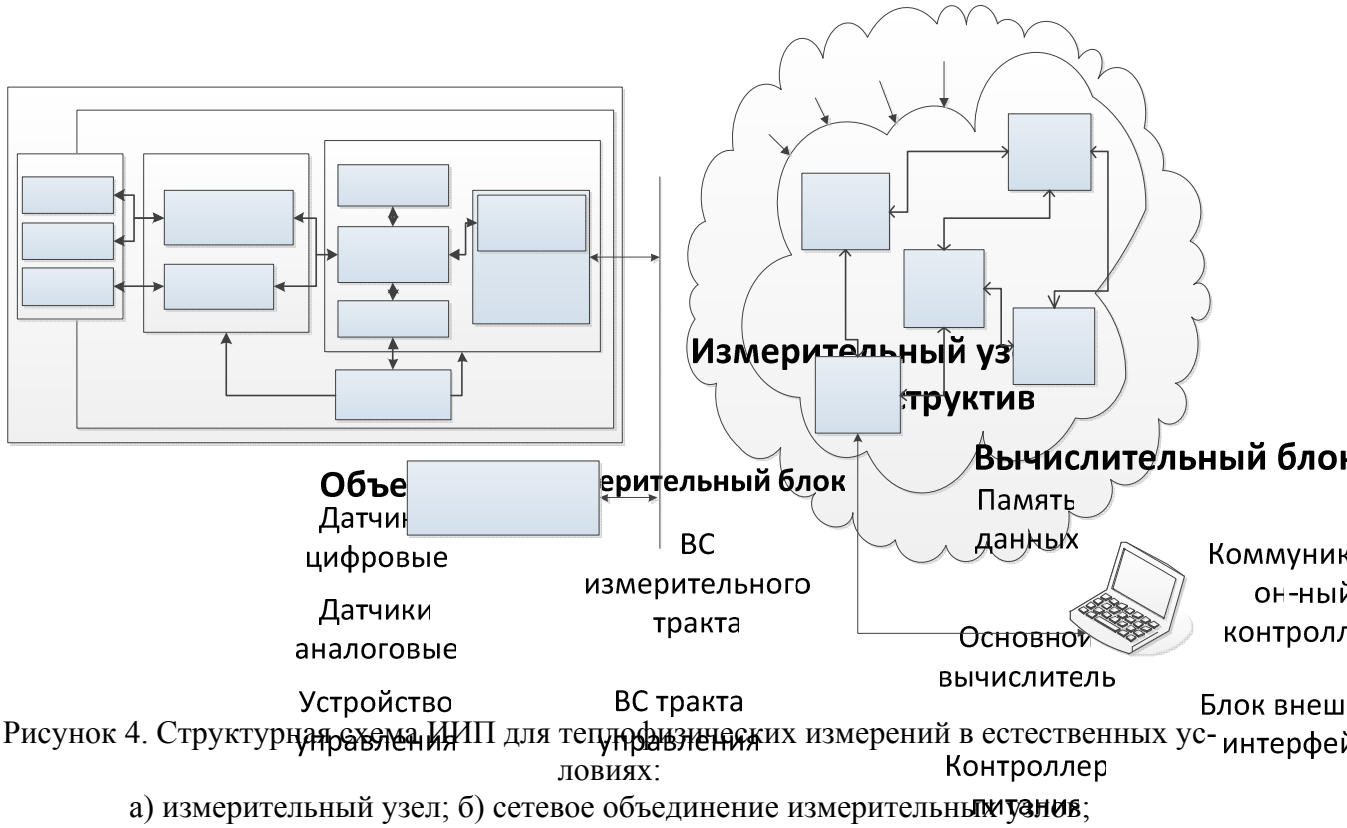


Рисунок 4. Структурная схема ИИП для теплофизических измерений в естественных условиях:
а) измерительный узел; б) сетевое объединение измерительных узлов;

Наличие электромагнитных помех диктует выделение в структурно-иерархической организации (рис. 5) более дорогого и сложного помехозащищённого физического уровня коммуникационного интерфейса, а также механизмов контроля ошибок и обеспечения целостности данных на уровне каналов связи. Более того, интерфейсы связи между измерительным блоком и центральным вычислителем упрощаются, а блок коммуникационного интерфейса между центральным вычислителем и ИАП в значительной степени усложняется не только механизмами надёжности, но и возможностями гибкой настройки топологии коммуникационной сети. Это приводит к применению в коммуникационном тракте более сложных коммуникационных контроллеров (рис. 5) и более сложных сетевых протоколов, в предельном случае обеспечивающих энергоэффективный и помехозащищённый обмен данными между измерительными устройствами, входящими в состав ad-hoc сети с неопределённой топологией (рис. 4,б). В случаях, когда такое требование действительно важно [7], наиболее подходящим является применение беспроводных технологий, а, следовательно, и специализированных коммуникационных контроллеров. При наличии требований 2), 3) и 4) оптимальным будет решение, при котором функции вычислителя измерительного блока интегрируются с функциями центрального вычислительного блока в рамках одного контроллера (рис. 4,а).

В составе узла измерительного комплекса с целью обеспечения энергосбережения в иерархии появляется “модуль управления питанием” (рис. 5), что приводит к усложнению схемы энергоснабжения отдельных аппаратных блоков системы, которая становится управляемой (на рис. 5 - “контроллер питания”).

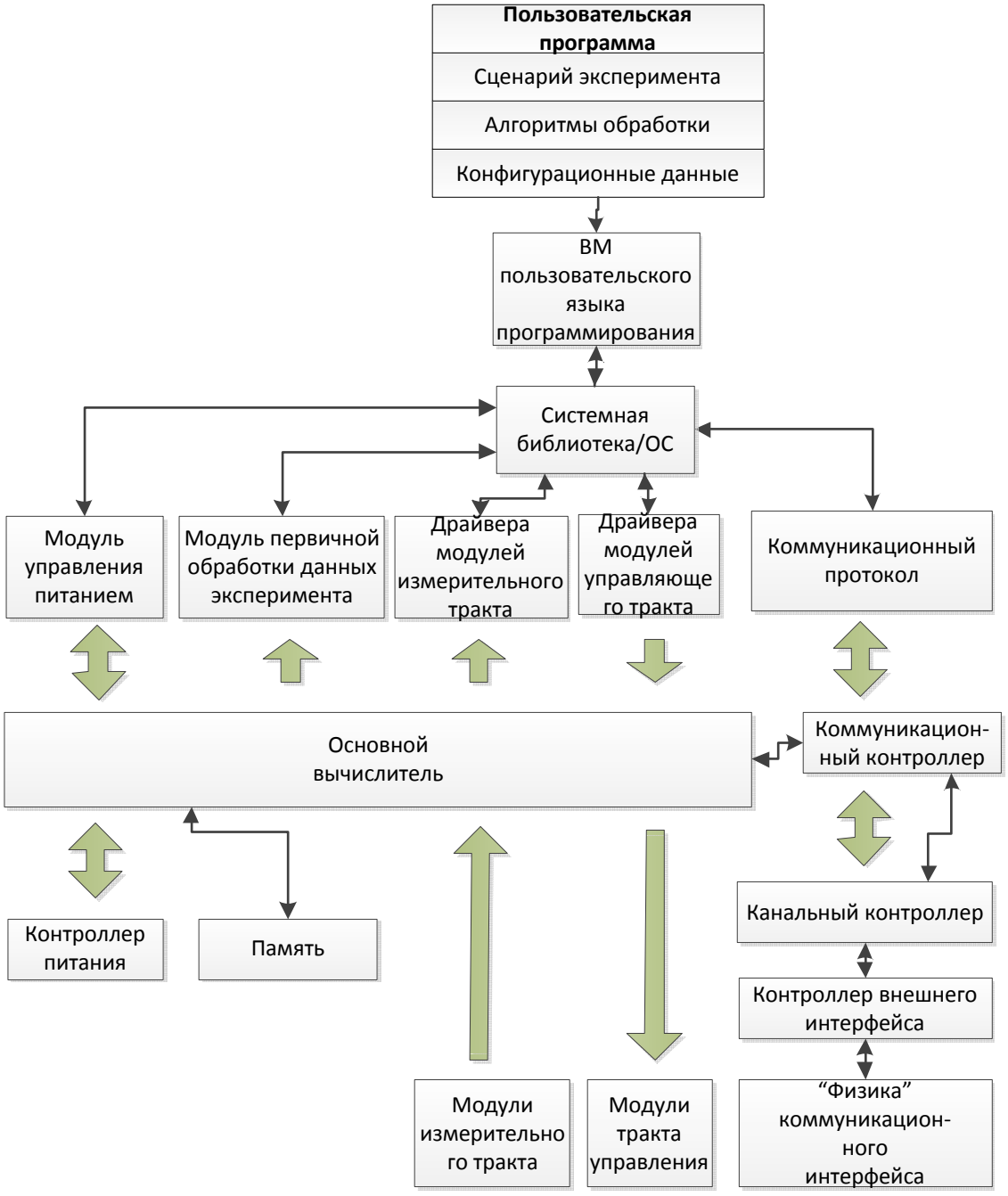


Рисунок 5. Организация ИИП для теплофизических измерений в естественных условиях

Важным фактором, влияющим на стоимость вычислительной системы для теплофизических измерений в данном случае, является температурный режим самой вычислительной системы, который зависит в первую очередь от допустимых температурных диапазонов используемой элементной базы. Современные полупроводниковые технологии на основе кремния, используемые при производстве цифровой элементной базы, позволяют электронике работать в температурном диапазоне от -55 до +300 °C [8]. Более высокие температурные режимы (до 600 °C) в перспективе могут обеспечиваться применением полупроводниковых приборов на основе арсенида галлия (GaAs), однако элементная база на основе данной технологии практически недоступна [8]. Таким образом, работа электроники в условиях температур за пределами допустимых для неё температурных режимов обеспечивается применением систем подогрева или охлаждения, что также усложняет их организацию.

Как можно заметить, наличие нефункциональных требований диктует появление в вычислительной системе, предназначенной для проведения измерений, функциональных блоков, не имеющих к целевой функциональности прямого отношения. Структурно-иерархическая организация также претерпевает изменения в сторону усложнения механизмов, обеспечивающих требуемый уровень надёжности. Наличие перечисленных внешних факторов влияет на выбор элементной базы и на степень интегрируемых в них функций. Таким образом, применение стандартных и общедоступных измерительных комплексов может быть серьёзно ограничено, поскольку неудовлетворительная поддержка любого из присутствующих ограничений внешней среды приводит к получению неработоспособной измерительной системы.

3.2 Влияние методики измерений

Внешние условия эксперимента являются не единственными факторами, которые могут повлиять на все уровни организации встроенной вычислительной системы. Огромное значение имеет используемый метод измерений. При исследовании теплофизических свойств объектов, в зависимости от их масштабов, структуры и доступности для наблюдения, используются различные методы измерений, сложность которых определяет максимальную вычислительную нагрузку на основные блоки используемой вычислительной системы. В качестве примера возьмем задачу определения теплоёмкости и теплопроводности образца, доступного в лабораторных условиях. При использовании метода измерения, в котором регистрируются во времени лишь температура в нескольких точках, расположенных относительно недалеко друг от друга (расстояния порядка 0.01 м), и тепловой поток от нагревателя, вычислительная система измерительного прибора по своей организации будет аналогична описанной в разделе 3.1. Особым требованием здесь может быть соблюдение временных ограничений в процессе нагрева образца и при регистрации температур с помощью простейших датчиков. В некоторых случаях требование реального времени может сводиться к соблюдению временных отрезков масштаба единиц секунд, через которые проводятся измерения. Ресурсоёмкие конечные вычисления физических величин производятся в этом случае по окончанию процесса измерений и практически ничем не ограничиваются. Очевидно, что от основных вычислителей измерительного и центрального блоков при таких условиях не будет требоваться высокой производительности. Ситуация значительно ухудшается, когда эксперимент становится более сложным. Хорошим примером является применение метода сканирующей термоскопии при исследовании температурных характеристик образцов микроструктур или оптическая обработка при регистрации изображений объектов в инфракрасной области спектра. При том условии, что, в общем, структура вычислительного комплекса измерительного прибора остаётся похожей на описанную в разделе 2, значительно усложнятся измерительные и управляющие тракты, а также средства первичной обработки (рис. 7). Для более наглядной демонстрации изменений в архитектуре рассмотрим случай применения метода сканирующей термальной микроскопии [9].

Сканирующая термальная микроскопия – специализированный вариант атомно-силовой микроскопии (АСМ). Игла сканирующего термального микроскопа (СТМ), в дополнении к обеспечению функций АСМ, служит для измерения температуры или в качестве нагревателя. Терморезистивный элемент или термопара, размещенные на игле, используются для организации температурной обратной связи (рис. 6).

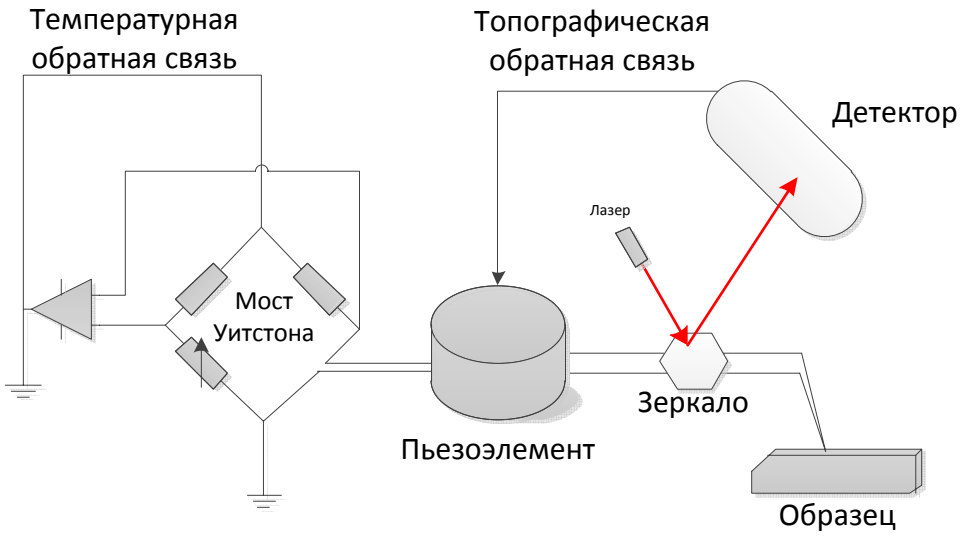


Рисунок 6. Принцип работы СТМ

Топографическая обратная связь осуществляется оптическими или электронными методами. Метод сканирования позволяет совместить топологическую карту поверхности с картой распределения температуры или теплопроводности поверхности. В случае с теплопроводностью, напряжение прикладывается к игле, и обратная связь обеспечивает поддержание постоянной температуры иглы. Для реализации температурной и топографической обратных связей в измерительных и управляющих трактах измерительного блока (рис. 7) используются специализированные управляемые усилители и управляемые высоковольтные схемы, а также высокоскоростные аналого-цифровые и цифро-аналоговые преобразователи.

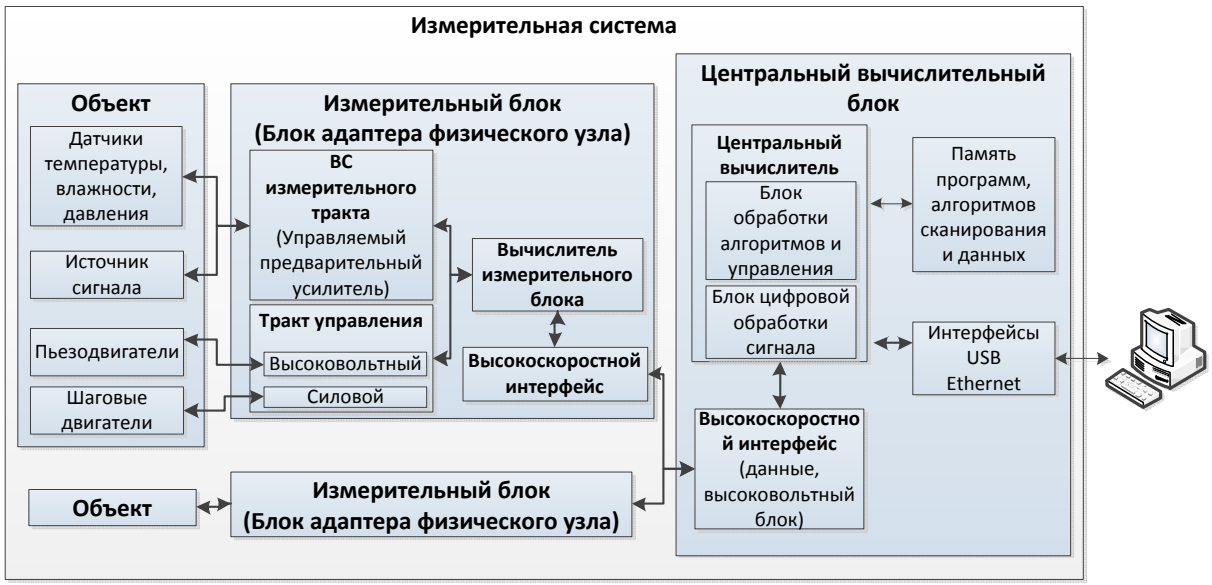


Рисунок 7. Структурная схема ИИП для теплофизических измерений микроструктур

В процессе сканирования образца из различных материалов, количество энергии, отдаваемое иглой поверхности, будет изменяться. В моменты, когда такие изменения будут обнаружены вычислителем центрального блока, реализуемая им обратная связь будет увеличивать или уменьшать прикладываемое напряжение с целью обеспечения постоянной

температуры иглы. Карта теплопроводности образца создается на основе информации об изменении напряжения для поддержания постоянной температуры иглы.

Необходимость реализации высокоскоростных регуляторов в центральном вычислительном блоке подразумевает высокоскоростной обмен данными с измерительным блоком в жёстком реальном времени. Специализированные вычисления при обработке сигналов, как правило, поддерживаются аппаратно (блок цифровой обработки сигналов на рисунке 7) и реализуются в рамках микросхем программируемой логики.

Как видно из структурно-иерархической схемы центрального вычислительного блока измерительной системы (рисунок 8), основной вычислитель разбивается на три относительно независимых устройства.

Первый из них – процессор, который выполняет уже вспомогательные функции. Его задачи ограничены организацией коммуникационных трактов, а также сервисными и инструментальными функциями. С помощью функционального расширителя обеспечивается дополнение процессора блоками исполнения специализированных алгоритмов (тракт модуля специализированного исполнительного блока на рисунке 8), также блоком цифровой обработки сигналов и контроллером коммуникационного интерфейса для связи с измерительным блоком.

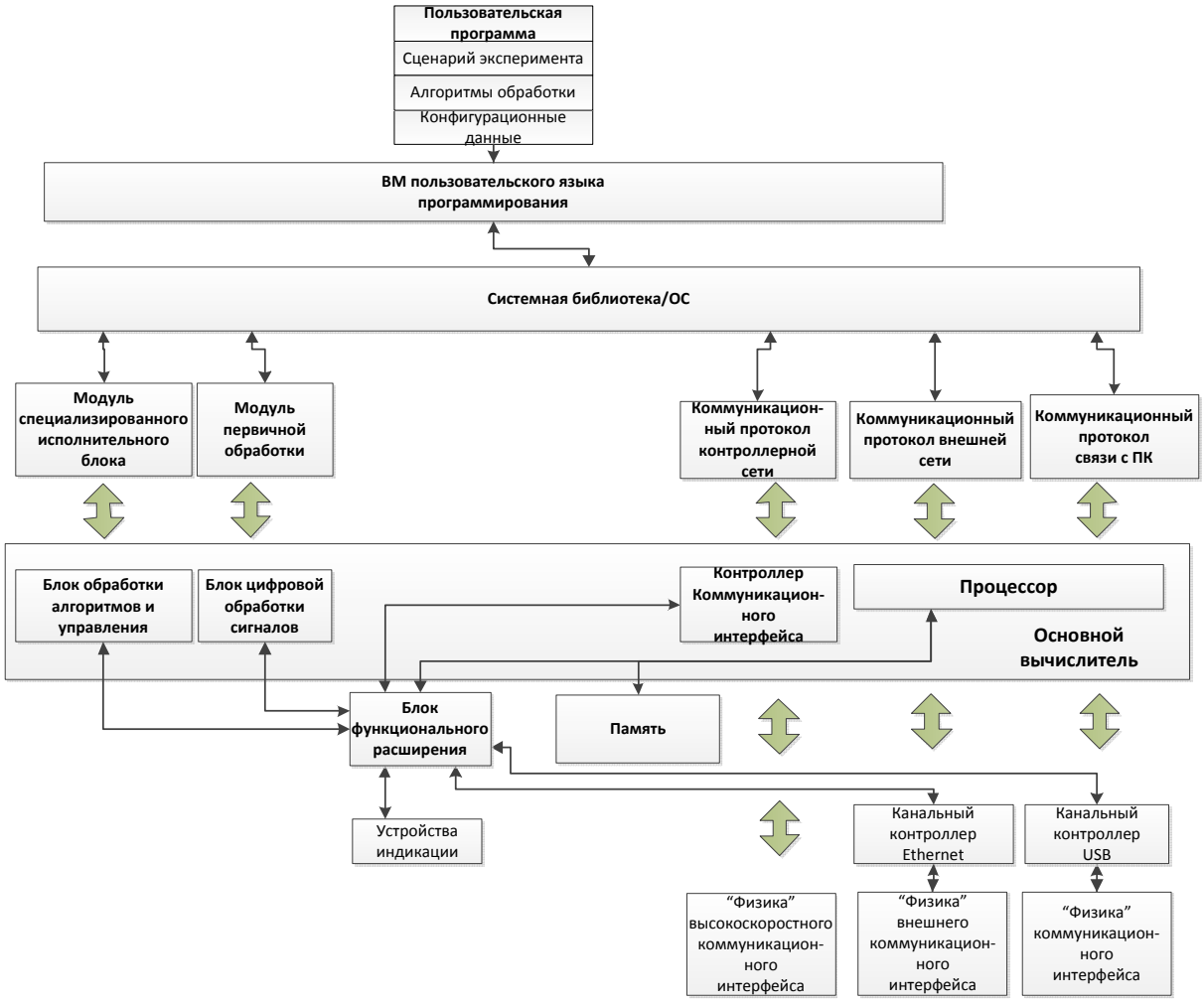


Рисунок 8. Организация центрального вычислительного блока ИИП для теплофизических измерений микроструктур

Таким образом, основной вычислитель позволяет одновременно осуществлять процесс сканирования по заданному алгоритму, обеспечивать коммуникационные средства

измерительной системы, а также проводить ресурсоёмкую обработку сигналов и осуществлять управление процессом сканирования в масштабе реального времени по заданному пользователем алгоритму. Применение более простого варианта организации центрального вычислительного блока (рисунок 2), может оказаться в данном случае недопустимым. Действительно, в таком варианте будет отсутствовать возможность распараллеливания критичных функций вычислителя и, как следствие, усложнится решение задач передачи оцифрованных сигналов и их ресурсоёмкой обработки, а также формирования управляющих воздействий на объект в требуемых временных границах в зависимости от результатов обработки.

4. Заключение

Организация вычислительных систем, встроенных в измерительные комплексы, подчинена большому количеству функциональных и нефункциональных требований, которые оказывают влияние на все уровни её организации. Определение наилучшего варианта, оптимально подходящего для того или иного метода теплофизических экспериментальных исследований, в значительной степени зависит от знаний разработчика о прикладной задаче. От того, какой информацией разработчик руководствуется при выборе готовой или создании новой архитектуры вычислительной системы прибора, зависит состав и взаимосвязь механизмов, обеспечивающих его надёжную и корректную работу. Представленный обзор возможных вариантов организации вычислительных систем для теплофизических измерений, несмотря на его неполноту, позволяет обозначить ряд вопросов, которые при проектировании новых измерительных систем должны, по нашему мнению, в обязательном порядке быть согласованы между специалистами в области вычислительной техники и специалистами, использующими последнюю в составе измерительных инструментов:

- методы измерений;
- методы и алгоритмы обработки экспериментальных данных;
- временные и точностные характеристики измерений;
- общее количество измерительных каналов и количество одновременно отслеживаемых каналов;
- режим во времени обработки полученных данных (фоновое слежение и обработка, слежение и отображение результатов измерений в реальном времени);
- возможности и средства пользовательского программирования, включая возможности реализации пользовательских алгоритмов обработки данных и алгоритмов управления;
- временные характеристики алгоритмов процесса обработки данных и управления;
- надежностные характеристики;
- внешние условия эксплуатации измерительной системы;
- характеристики энергопотребления: стандартное энергопотребление для данного класса приборов, пониженное энергопотребление, микроэнергопотребление, адаптивное энергопотребление;
- характеристики интерфейса пользователя (оператора);
- наличие либо отсутствие объекта управления;
- число и тип датчиков;
- топология объединения датчиков;
- наличие внешних и инструментальных интерфейсов;
- локальный либо распределенный тип вычислительной системы;
- стоимость измерительного комплекса.

5. Литература

1. Edward A. Lee, Cyber Physical Systems: Design Challenges /Center for Hybrid and Embedded Software Systems, EECS University of California, Berkeley;
2. An experimental-computational system for the determination of thermal properties of materials. I. Equipment, instrumentation and methodical support of thermal testing/ O.M. Alifanov, S.A. Budnik, V.V. Mikhaylov, Department of Space Systems Engineering, Moscow Aviation Institute, 4, Volokolamskoye Sh., Moscow, 125871, Russia;
3. Urs Lauterburg: LabVIEW™ in Physics Education /Physics Institute, University of Bern, Switzerland
4. Jens Kremer: Optimized Data Acquisition with the IGI DigiTHERM Thermal Camera System, http://www.igi.eu/digitherm.html;
5. ООО ”ЛМТ” [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://lmt.ifmo.ru, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
6. Charles Paxson, Hilary E. Snell, and James M. Griffin, Kathleen Kraemer, Steve Price, and Mike Kendra, Don Mizuno Space Object Temperature Determination from Multi-Band Infrared Measurements/ *Atmospheric and Environmental Research, Inc.,* Air Force Research Laboratory, Space Vehicles Directorate, Boston College;
7. Barry Freifeld, Monitoring CO2 Geosequestration Using Distributed Thermal Measurements/ Lawrence Berkeley National Laboratory (Sixth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration May 7–10, 2007 Pittsburgh, Pennsylvania);
8. Jay Goetz, High Temperature Electronics for Sensor Interface and Data Acquisition/ Sensors Expo, October 7, 1998;
9. Nanowerk [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.nanowerk.com/, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ.

УДК 536.2.08; 536.63

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕЖИМЕ РАЗОГРЕВА–ОХЛАЖДЕНИЯ

Баранов И. В., Буравой С. Е., Платунов Е. С.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

В исследовании теплофизических свойств материалов развиваются два подхода: экспериментальный и аналитический. Методы экспериментального определения теплофизических характеристик (ТФХ) базируются на решении краевых задач теплопроводности. Методы аналитического определения ТФХ опираются на теоретические представления о механизме переноса теплоты. Существенный научный вклад в него внесли Н. С. Бахвалов, Р. Берман, Л. Л. Васильев, Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, О.А. Сергеев, Л. П. Филлипов, А. Г. Шашков и др. Однако, несмотря на успешное развитие методов расчета, основным способом получения информации о теплофизических характеристиках веществ остается эксперимент.

Теплофизические измерения, как самостоятельное научное направление, имеют богатый исторический опыт. Особых достижений в этой научной области удалось достичь за последнее столетие. Так, к двадцатым годам прошлого столетия в распоряжении исследователей появились достаточно надежные методы определения ТФХ металлов и теплоизоляторов в области умеренных температур. В создании методических разработок этого периода видную роль сыграли известные иностранные теплотехники Г. Гребер, В. Нуссельт, М. Якоб, Э. Гриффитс, В. Нернст, П. Вернотт, Ф. Кольрауш и Д. Ёгер, Уортинг и др. Теоретические и экспериментальные исследования стационарных и калориметрических методов, ставшие классическими, были выполнены известными советскими теплофизиками Н. Б. Варгафтиком, М. П. Вукаловичем, А. А. Гухманом, В. А. Кириллиным, М. А. Михеевым, В. Э. Пелецким, Б. С. Петуховым Д. Л. Тимротом, А. Е. Шейндлиным и др. Основоположниками теоретических разработок нестационарных тепловых режимов по праву считаются Г. М. Кондратьев, А. Ф. Чудновский и А. В. Лыков. Благодаря научной деятельности этих ученых возникли научные школы, занимающиеся разработкой: *методов начальной стадии* (А. Ф. Чудновский, А. В. Лыков, В. С. Волькенштейн и др.); *методов регулярного режима первого рода* (Г. М. Кондратьев, М. П. Стаценко, Г. Н. Дульнев, Н. А. Ярышев, А. Ф. Бегункова, Б. Н. Олейник, О. Б. Цветков и др.); *методов регулярного режима второго рода* (А. В. Лыков, Е. П. Шурыгина, Н. Ю. Тайц, Л. Л. Васильев и др.); *методов температурных волн* (Е. Г. Швидковский, Л. П. Филиппов, О. А. Краев, и др.); *методов монотонного режима* (О. А. Краев, Ю. П. Барский, Е. С. Платунов, В. В. Курепин, С. Е. Буравой, В. А. Самолетов и др.).

К 90-м годам прошлого столетия Е. С. Платуновым и его учениками была разработана нелинейная теория монотонного режима и создан комплекс динамических методов измерения ТФХ. Разработан ряд приборов (ИТЭМ–1, ИТЭМ–1М, ИТ – 400), которые прошли государственные первичные испытания и с 1978 по 1992 г.г выпускались серийно на Актюбинском заводе “Эталон”.

Потребность в измерении ТФХ веществ и материалов в настоящее время существует во многих современных областях науки и техники. Достоверные сведения о ТФХ веществ необходимы и важны для ряда приоритетных направлений, связанных с: проблемами энергосбережения при строительстве объектов различного назначения; вопросами снижения энергопотребления в нефтегазовой перерабатывающей промышленности; получением и применением искусственного холода; переработкой и хра-

нением пищевых продуктов; получением чистых газов (металлургия, приборостроение, химическое машиностроение); освоением космоса и северных территорий; созданием средств транспортировки и хранения жидких газов; созданием транспортных средств с жидководородным топливом; разработкой новых устройств в технике кондиционирования и в криомедицине; созданием современных синтезированных материалов и т. д. Тепловые режимы различных устройств, используемых в вышеназванных отраслях техники, строго регламентируются и рассчитываются на основании экспериментальной информации о ТФХ, как для конструкционных материалов, так и для рабочих веществ. К сожалению, низкая производительность и сложность методов и средств, применяемых в настоящее время, существенно затрудняет проведение таких исследовательских работ. Данный недостаток обусловлен, прежде всего, низкой степенью автоматизации существующих приборов. К тому же с 1992 г. отечественная промышленность практически прекратила выпуск приборов и установок для теплофизических измерений. В начале настоящего столетия на российском рынке вновь стали появляться современные теплофизические приборы, как российского, так и иностранного производства. Однако предлагаемые устройства имеют определенные недостатки: они ориентированы на исследование тепловых свойств на образцах определенных размеров; не позволяют проводить комплексные измерения теплофизических характеристик; используются в большинстве своем для измерений в узком диапазоне температур.

Поэтому к числу **актуальных научных проблем**, подлежащих решению в области теплофизики, относятся: разработка высокопроизводительных методов измерения тепловых свойств; создание автоматизированных средств измерения ТФХ в широком диапазоне температур; получение новой информации о теплофизических характеристиках веществ и материалов.

Благодаря применению специализированных контроллеров регулярные тепловые методы получили несколько перспективных направлений дальнейшего развития. *Во-первых*, эти методы оказались пригодными для организации комплексных измерений линейных ТФХ (не зависящих от температуры) вещества при заданной (например, комнатной) температуре. *Во-вторых*, появилась возможность использовать их для комплексного исследования температурных зависимостей ТФХ вещества. *В-третьих*, появилась перспектива внедрить регулярные методы в ранее недоступную область теплофизических измерений. Речь идет об исследовании тепловых процессов, которые возникают в структурно сложных многокомпонентных веществах при изменении их температуры. Примерами таких процессов являются структурные и фазовые превращения, которые происходят во влагосодержащих материалах, в частности, в пищевых продуктах, подвергающихся замораживанию и размораживанию. В зоне фазовых превращений температурная зависимость теплофизических свойств таких веществ резко возрастает. Их эффективная теплоемкость может изменяться в десятки раз в диапазоне всего лишь нескольких кельвинов температурной шкалы. *В-четвертых*, появилась возможность использовать закономерности тепловых регулярных методов для создания экспрессных методов неразрушающего контроля термических сопротивлений механических соединений.

1. Методы определения линейных ТФХ. При реализации линейных методов определения ТФХ исследуемый образец предварительно выдерживается на заданном температурном уровне, а затем размещается в тепловом блоке прибора, который, в свою очередь, термостатирован на другом температурном уровне. Таким образом, для обеспечения начальных и граничных условий при проведении эксперимента требуются дополнительные технические устройства, которые усложняют прибор и снижают его надежность. По этой причине были разработаны *три тепловых регулярных метода*, которые базируются на решении *одномерной* нестационарной задачи теплопроводности. Эти методы предназначены для проведения комплексных измерений линейных ТФХ неметаллических материалов (теплоизоляторы, полимеры, полупроводники, некоторые виды керамик и т. п.), жидкостей и пастообразных веществ при постоянной температуре окружающей среды.

Важной отличительной особенностью данной группы методов, с точки зрения их практической реализации, является использование встроенного в тепловую ячейку электрического нагревателя.

1.1. Первый метод. Тепловая схема метода показана на рис. 1. Сущность метода заключается в том, что металлическое ядро 1 (нагреватель) размещается между двух приблизительно одинаковых (по высоте и площади) пластин 2 из исследуемого материала. Противоположные грани образцов находятся в тепловом контакте с внешней средой 3. Перед опытом система находится в равновесном состоянии, которое определяется внешней изотермической средой с температурой t_3. В процессе опыта на нагревателе выделяется теплота мощностью W. При воздействии нагревателя и среды ячейка разогревается. С помощью термодатчика, установленного в ядре 1, измеряется температура нагревателя $t_1(\tau)$, которая отождествляется с температурой $t_2(\tau)$ контактирующих с ним граней образцов. С течением времени устанавливается регулярный режим, при котором температурное поле пластин 2 и ядра 1 экспоненциально стремится к неравновесному стационарному состоянию. На рис. 2 показано температурное поле для элементов ячейки $t_i(x,\tau)$ в произвольный момент времени τ на регулярной стадии, и это же поле $\Theta_i(x)$ в стационарном состоянии.

На протяжении всего опыта температурное поле $t(x,\tau)$ образца подчиняется одномерному дифференциальному уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial t}{\partial \tau} + \alpha\frac{\Pi}{\lambda S}(t - t_3), \tag{1}$$

с краевыми условиями

$$t(x,\tau)\big|_{x=0} = 0, \quad -\lambda S\frac{\partial t(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=h} = \frac{1}{2}W - \frac{1}{2}C_1\frac{\partial t(x,\tau)}{\partial \tau}\bigg|_{x=h_1}, \tag{2}$$

где a, λ – температуропроводность и теплопроводность исследуемого материала; α – коэффициент теплоотдачи с боковых поверхностей образцов; S, Π – площадь и периметр исследуемых образцов; C_1 – полная теплоемкость ядра с нагревателем; h, h_1 – толщины образца и ядра.

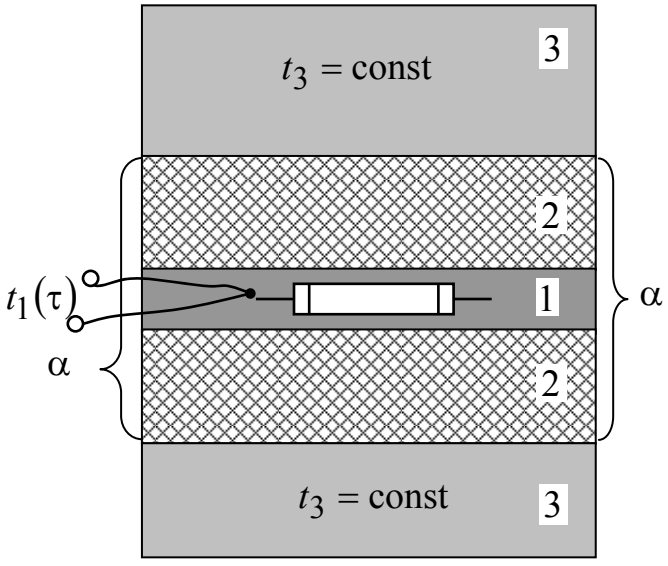


Рис. 1.

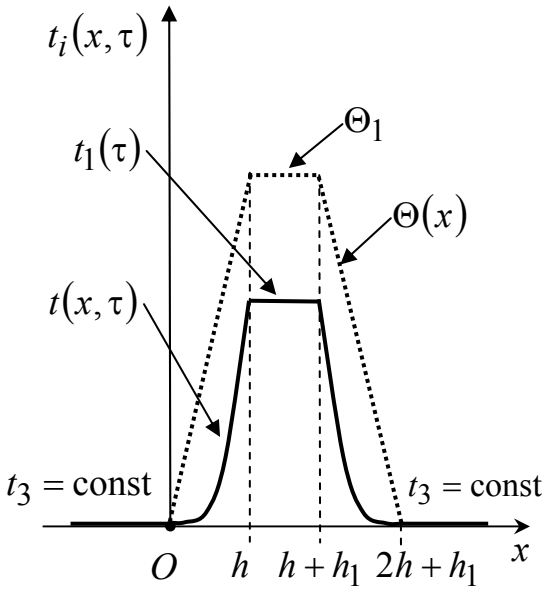


Рис. 2.

Принимаются следующие допущения:

$$t_3 = \text{const}; \quad W = \text{const}; \quad \lambda(t) = \text{const}; \quad c(t) = \text{const}; \quad a(t) = \text{const}; \qquad (3)$$

$$\frac{\partial t_1(x,\tau)}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial^2 t(x,\tau)}{\partial x^2} = \text{const}; \qquad \alpha = \text{const}; \qquad (4)$$

$$P_{\text{к}}\big|_{x=0} = P_{\text{к}}\big|_{x=h} = P_{\text{к}}\big|_{x=h+h_1} = P_{\text{к}}\big|_{x=2h+h_1} = 0, \qquad (5)$$

где $P_{\text{к}}$ – контактное сопротивление.

Из системы уравнений (1)…(5) получены исходные соотношения для расчета ТФХ исследуемого материала:

$$\lambda = \left(\frac{1}{S_1/h_1 + S_2/h_2}\right)\cdot\left[\frac{W}{\Theta} - K_0(\bar{h})\right], \qquad (6)$$

$$c = \frac{1}{M_1 + M_2} C_1 p \ \text{tg}\, p, \qquad (7)$$

$$a = mh^2\left(p^2 + \alpha\frac{\overline{\Pi}h^2}{\lambda\bar{S}}\right)^{-1}, \qquad (8)$$

где h_1, h_2, S_1, S_2 – высоты и площади образцов, соответственно; Θ – перегрев ядра относительно внешней среды в стационарном состоянии; $K_0(\bar{h})$ – "постоянная" прибора, определяющая тепловые потери с боковых поверхностей нагревателя и образцов; $\bar{h}$ – средняя высота образцов; M_1, M_2 – массы образцов; p – безразмерный параметр; m – темп нагрева образцов; $\overline{\Pi}$, $\bar{S}$ – средние значения периметра и площади образцов.

Для определения параметра p используется функция $\Psi(p) = p/\text{tg}p$, которая характеризует степень нелинейности нестационарной составляющей температурного поля пластины. Значение $\Psi(p)$ определяется с помощью выражения, которое для данной схемы калориметра имеет вид

$$\Psi(p) = \frac{1}{\lambda}\left(\frac{h_1 + h_2}{S_1 + S_2}\right)\frac{C_1}{2} m. \qquad (9)$$

Анализ возможностей данного метода показал, что его рабочая область находится в диапазоне $0{,}860 \le p < 1{,}57$. Для этого интервала значений p получен аппроксимирующий полином вида

$$p = 1{,}570 - 0{,}6078\Psi - 0{,}4972\Psi^2 + 0{,}5270\Psi^3 + 0{,}6734\Psi^4. \qquad (10)$$

В состав расчетных соотношений (6)…(9) входят величины $K_0(h)$, C_1 и α, которые являются "постоянными" прибора, и величины Θ и m, которые определяются экспериментально. "Постоянные" прибора вычисляются из градуировочных опытов с образцовым материалом (полиметилметакрилат).

Для реализации данного метода была спроектирована и изготовлена тепловая ячейка, схема которой показана на рис. 3. Блоки 3 изготовлены из алюминия. Площадь сечения образцов 2 выбрана (30×30) мм^2, а их высота может варьироваться в пределах от 4 до 15 мм. Под действием нагревателя 4 изменяется температура граней образцов. В качестве термодатчика в тепловой ячейке использован микротерморезистор с платино-иридиевыми выводами МТ-54 конструкции В. Г. Карманова. Регистрация показаний датчика 5, установленного в пластине 1, осуществляется с помощью контроллера. Опытная информация,

содержащая массив $t_1(\tau)$ и значение мощности W, обрабатывается контроллером по окончанию опыта по заданной программе. Алгоритм обработки заключается в следующем: 1) расчет температурного перепада между гранями образцов: $\vartheta(\tau)=t_1(\tau)-t_3$; 2) определение Θ и m путем аппроксимации зависимости $\vartheta(\tau)$. На рис. 4 показан пример сглаживания (сплошная кривая) опытных данных, изображенных в виде точек; 3) расчет λ с помощью выражения (6); 4) вычисление значения функции $\Psi(p)$ по уравнению (9); 5) определение параметра p с помощью полинома (10); 6) расчет удельной теплоемкости и температуропроводности по соотношениям (7) и (8).

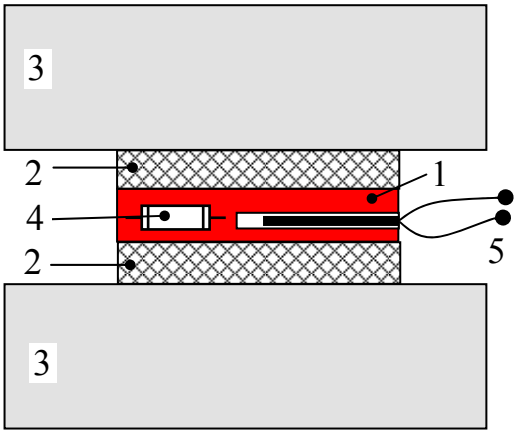


Рис. 3.

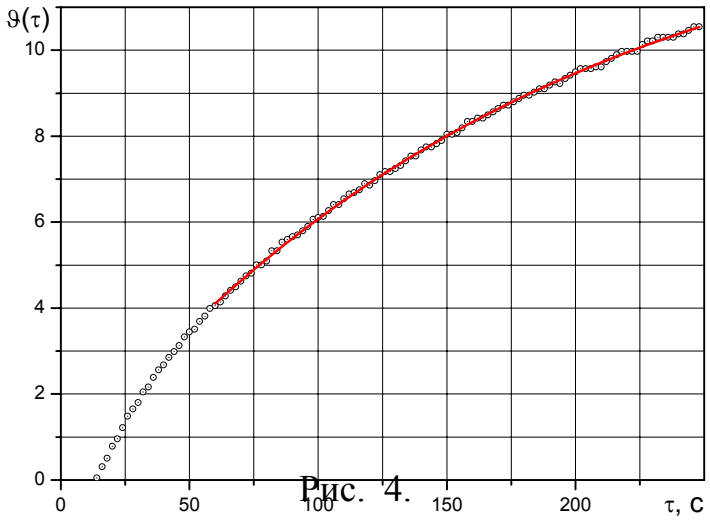


Рис. 4.

1.2. Второй метод. Его тепловая схема показана на рис. 5. Она представляет собой плоскую несимметричную систему “среда – образец – ядро с нагревателем – теплоизоляционная прослойка – среда”. Отличие данного метода от выше рассмотренного в том, что пластина 1 с электрическим нагревателем 4 находятся между исследуемым образцом 2 и тонкой теплоизоляционной прослойкой 6, которая обеспечивает выгодное соотношение между тепловыми потоками через образец и саму прослойку. Профиль температурного поля в основных элементах тепловой ячейке показан на рис. 6.

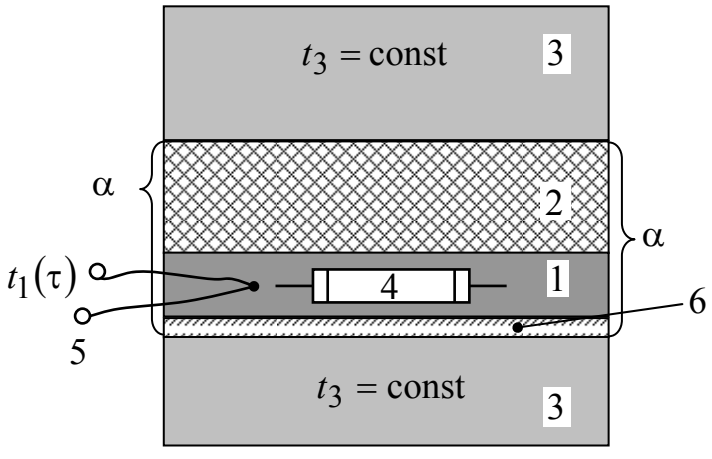


Рис. 5.

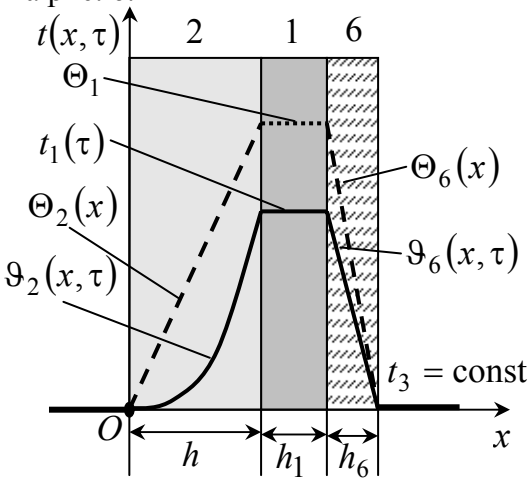


Рис. 6.

Температурное поле образца $t(x,\tau)$ также подчиняется уравнению (1), но со следующими краевыми условиями:

$$t_1(0,\tau)=0,\ t_1(h_1,\tau)=t_2(\tau),\ t_3(h_1+h_2,\tau)=t_2(\tau),\ t_3(h_1+h_2+h_3,\tau)=0, \quad (11)$$

$$\lambda S\frac{\partial t_1(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=h} = W - C_1\frac{\partial t_1}{\partial \tau} - K_6\, t_2(\tau), \qquad (12)$$

где K_6 – тепловая проводимость теплоизоляционной прослойки.

Дополнительно с допущениями (3) и (4) используются ограничения:

$$P_{\text{к}}\big|_{x=0} = P_{\text{к}}\big|_{x=h} = P_{\text{к}}\big|_{x=h+h_1} = P_{\text{к}}\big|_{x=h+h_1+h_6} = 0\,, \quad \frac{\partial t_6(x,\tau)}{\partial x} = \text{const}\,. \qquad (13)$$

Из уравнения (1) с краевыми условиями (12), допущениями (3), (4) и (13) получены следующие расчетные соотношения для линейных ТФХ:

$$\lambda = \frac{h}{S}\left[\frac{W}{\Theta} - K_6(h)\right];\;\; c = \frac{p\,\text{tg}(p)}{M}\left[C_1 - \frac{K_6(h)}{m}\right];\;\; a = mh^2\left(p^2 + \alpha\frac{\Pi h^2}{\lambda S}\right)^{-1}. \qquad (14)$$

Для определения параметра p используется полином (10) и функция $\Psi(p) = p/\text{tg}p$, которая для несимметричного калориметра имеет вид

$$\Psi(p) = \frac{h}{\lambda S}\left[C_1 m - K_6(h)\right]. \qquad (15)$$

Величины $K_6(h)$, C_1 и α в расчетных соотношениях (14) являются “постоянными” прибора и вычисляются из градуировочных опытов с образцовыми материалами (полиметилметакрилат, плавленый кварц).

Данный метод реализован с помощью ячейки, схема которой представленной на рис. 7. В состав ячейки входят два алюминиевых блока 3 (верхний) и $3'$ (нижний). Площадь сечения образцов 2 выбрана 30×30 мм^2, а их высота может выбираться в пределах от 4 до 15 мм. В нижнем блоке $3'$ имеется полость, в которой установлена алюминиевая пластина 1 с вмонтированным нагревателем 4. Между блоком $3'$ и пластиной 1 имеется теплоизоляционная прослойка 6, изготовленная из полиметилметакрилата в форме диска высотой 2 мм и диаметром 40 мм. В исходном положении блок 3 находится в соприкосновении с блоком $3'$ и пластиной 1. Образец 2 перед опытом устанавливается на пластину 1, а сверху прижимается блоком 3, который в опыте сохраняет комнатную температуру. В процессе опыта образец разогревается под воздействием нагревателя. Температура пластинки нагревателя и контактирующей с ней грани образца регистрируется термодатчиком 5 с заданным интервалом времени. Расчет комплекса ТФХ осуществляется контроллером по следующему алгоритму: 1) определение Θ и m путем аппроксимации зависимости $\vartheta(\tau)$; 2) расчет λ с помощью первого уравнения (14); 3) вычисление значения функции $\Psi(p)$ по (15); 4) определение параметра p с помощью (10); 5) расчет теплоемкости и температуропроводности по выражениям (14).

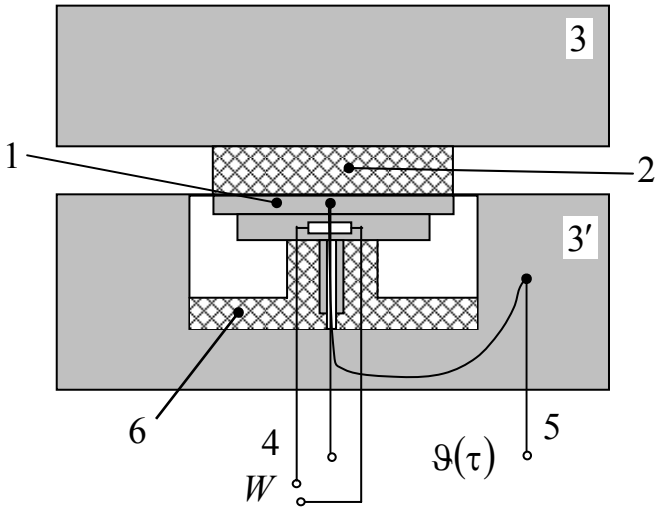


Рис. 7.

С целью уменьшения влияния контактных сопротивлений в регулярных калориметрах опыты проводились с применением смазок: ПФМС–4 и КПТ–8. Применение дан-

ных материалов уменьшило контактное сопротивление для пары “дюралюминий – полимер” до значений $2P_{\text{к}} = 0{,}37 \cdot 10^{-3}$ м^2·К/Вт.

1.3. Третий метод предназначен для комплексного измерения линейных ТФХ жидких и пастообразных материалов. Суть метода заключается в следующем. В массивном металлическом блоке 3 (рис. 8) имеется цилиндрическая глухая полость, в которой концентрично размещается цилиндрическая металлическая ампула 1 со встроенными электрическим нагревателем 4 и термодатчиком 5. Ампула имеет концентричные сквозные отверстия. Внутри полости ампула располагается так, что между ней и блоком имеется фиксированный зазор толщиной δ. Исследуемый образец 2 жидкости находится как в зазоре, так и в её отверстиях. Под действием электрического нагревателя 4 постоянной мощности W система “образец в зазоре – ампула – образец в отверстиях” стремится к новому неравновесному состоянию. В процессе опыта регистрируется перепад температуры между металлической ампулой и массивным блоком.

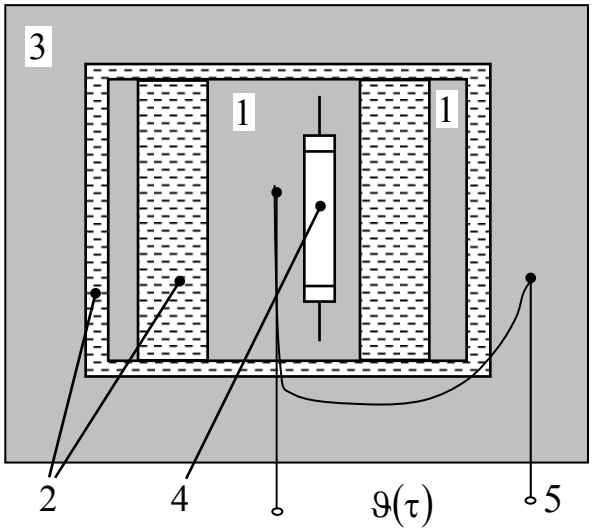


Рис. 8.

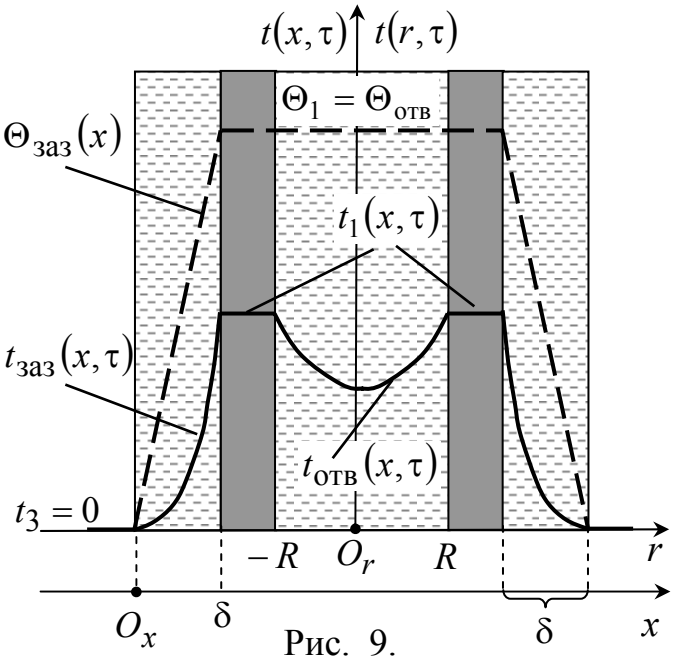


Рис. 9.

Используются уравнение (1) при $\alpha = 0$ и следующие краевые условия:

$$t_{\text{заз}}(x,\tau)\big|_{x=0} = 0,\ t_{\text{заз}}(x,\tau)\big|_{x=\delta} = t_1(\tau),\ t_1(\tau) = t_{\text{отв}}(r,\tau)\big|_{r=-R} = t_{\text{отв}}(r,\tau)\big|_{r=R}, \tag{16}$$

$$W = C_{\text{общ}} \frac{\mathrm{d}t_1}{\mathrm{d}\tau} + \lambda \overline{F}_{\text{заз}} \frac{\partial t_{\text{заз}}(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=h} + \lambda n F_{\text{отв}} \frac{\partial t_{\text{отв}}(r,\tau)}{\partial r}\bigg|_{r=R}, \tag{17}$$

где $C_{\text{общ}}$ – полная теплоемкость ампулы и образца, находящегося в отверстиях и зазоре, $C_{\text{общ}} = C_1 + C_{\text{отв}} + C_{\text{заз}}$; $\overline{F}_{\text{заз}}$ – средняя площадь сечения зазора; $F_{\text{отв}}$ – площадь поверхности одного отверстия; n – число отверстий в ампуле.

Ограничения к математической модели (1), (16) и (17) включают в себя выражения (3) и дополнительные уравнения

$$\frac{\partial t_1}{\partial x} = \frac{\partial t_1}{\partial \tau} = 0,\ \frac{\partial t_{\text{отв}}}{\partial \tau} = \frac{\partial t_{\text{отв}}}{\partial x} = 0,\ \frac{\partial t_1}{\partial \tau} = \frac{\partial t_{\text{отв}}}{\partial \tau} = \frac{\partial t_{\text{заз}}}{\partial \tau},\ \text{GrPr} < 1000. \tag{18}$$

Из системы уравнений (1), (3), (16)…(18) получены следующие расчетные соотношения для линейных ТФХ жидких материалов:

$$\lambda=\frac{\delta}{\overline{F}_{\text{заз}}}\left(\frac{W}{\Theta}-K_0\right), \tag{19}$$

$$c=\frac{1}{M}\left[\frac{K_{\text{заз}}}{m}\frac{\chi p_{\text{отв}}}{\sin(\chi p_{\text{отв}})}-C_1\right]\left[\frac{1}{\omega_{\text{заз}}\beta_{\text{заз}}+\omega_{\text{отв}}/\psi_{\text{отв}}}\right], \tag{20}$$

$$a=m\left(R_{\text{отв}}/p_{\text{отв}}\right)^2, \tag{21}$$

где K_0 – тепловые потери в ячейке; $K_{\text{заз}}=\lambda\left(\overline{F}_{\text{заз}}/\delta\right)$ – проводимость образца в зазоре; $\chi=\delta/R_{\text{отв}}$; $p_{\text{отв}}$ – безразмерный параметр для образца в отверстиях; C_1 – теплоемкость ампулы; $\omega_{\text{заз}}$, $\omega_{\text{отв}}$ – объемные доли образца в зазоре и в отверстиях, соответственно; $\beta_{\text{заз}}$, $\psi_{\text{отв}}$ – поправки, учитывающие неравномерность температурного поля образца.

Анализ теплового баланса дает два уравнения для функции

$$\varphi(p_{\text{отв}})=\chi p_{\text{отв}}\left[\frac{1}{\operatorname{tg}(\chi p_{\text{отв}})}-\gamma\frac{J_1(p_{\text{отв}})}{J_0(p_{\text{отв}})}\right], \quad \varphi(p_{\text{отв}})=C_1 m/K_{\text{заз}}, \tag{22}$$

где J_0, J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков для образца в отверстиях; $\gamma=n\left(F_{\text{отв}}/\overline{F}_{\text{заз}}\right)$.

С помощью первого уравнения (22) получен аппроксимирующий полином для определения безразмерного параметра $p_{\text{отв}}$

$$p_{\text{отв}}(\varphi)=0{,}9976+0{,}0034\varphi-0{,}4513\varphi^2+0{,}1763\varphi^3-0{,}1096\varphi^4. \tag{23}$$

В выражениях (19) и (20) имеются “постоянные” ячейки K_0 и C_1, которые вычисляются из опытов с образцовыми материалами (толуол, вода).

Данный метод реализован с помощью ячейки, схема которой представлена на рис. 10. Основу ячейки образует алюминиевый блок 3, в котором высверлена полость. В полость устанавливается алюминиевая ампула 1 с шестью концентрическими отверстиями. В центральной зоне ампулы 1 просверлено глухое отверстие, в которое плотно вставлена металлическая трубка 5. Для обеспечения равномерной толщины зазора трубка с ампулой жестко закреплены с центрирующей металлической шайбой 6. В шайбе 6 имеются два отверстия, предназначенные для заливки образца 2. В трубку 5 вмонтированы электрический нагреватель 4 и термодатчик 7, выполненный в виде пятиспайного термостолбика. В исходном положении узел, включающий в себя детали 1 и 4…7, вставляется в полость блока 3. Через отверстия в шайбе 6 образец заливается в ампулу. Опыт начинается после установления термодинамического равновесия в системе. В процессе опыта образец с ампулой разогревается под воздействием нагревателя. Датчиком 7 регистрируется перепад температуры $\vartheta(\tau)$ ампулы относительно блока. После окончания опыта в памяти контроллера сохраняется массив опытной информации, содержащий $\vartheta(\tau)$ и значение мощности W. По заданной программе контроллер автоматически проводит расчет комплекса ТФХ по следующему алгоритму: 1) определение Θ и m по зависимости перегрева $\vartheta(\tau)$ ампулы с образцом; 2) расчет λ по формуле (19); 3) вычисление значение $\varphi(p_{\text{отв}})$ по второй формуле (22); 4) расчет $p_{\text{отв}}$ по выражению (23); 5) определение удельной теплоемкости и температуропроводности по выражениям (20) и (21).

Регулярные калориметры, рассмотренные выше, конструктивно выполнены в виде двух блоков: контроллера и тепловой ячейки. В качестве примера на рис. 11 представлен внешний вид несимметричного калориметра.

Метрологический анализ созданных установок показал, что они обеспечивают измерения ТФХ материалов с погрешностями: $\varepsilon_\lambda \le (3...5)$ %, $\varepsilon_c \le (5...7)$ % и $\varepsilon_a \le (7...10)$ %. Продолжительность исследования комплекса ТФХ одного образца не превышает 20 минут.

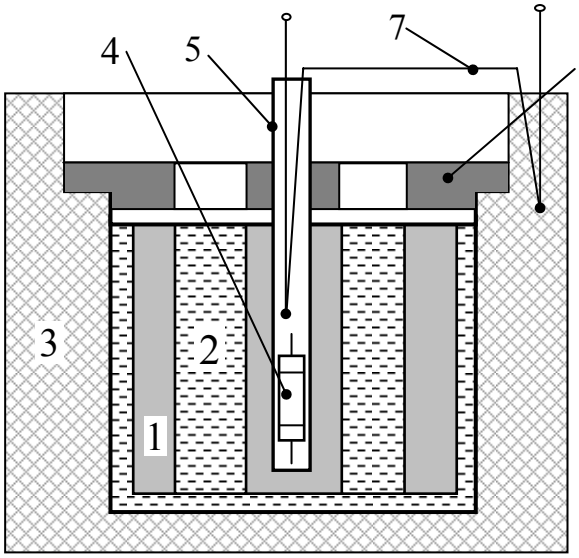


Рис. 10.



Рис. 11.

2. Методы определения нелинейных ТФХ. Для измерений температурных зависимостей ТФХ твердых и жидких материалов используются, как правило, динамические методы. Сведения об этих методах и созданных на их основе экспериментальных установках описаны в большом количестве публикаций. Среди них особый интерес представляют методы, позволяющие проводить измерения в широкой области температур за малый промежуток времени, и автоматизированные средства измерения. Когда начиналась эта работа, таких методов и измерительных устройств было недостаточно. Поэтому были разработаны два динамических метода измерений ТФХ с учетом *их нелинейности* для твердых, жидких и сыпучих материалов в области низких температур.

2.1. Первый нелинейный метод предназначен для комплексного измерения температурных зависимостей $\lambda(t)$, $c(t)$, $a(t)$ твердых материалов в диапазоне температур от минус 30 до 70 °С. Сущность данного метода заключается в следующем. Образец 2 (рис. 12) в виде диска сечением S и высотой h разогревается двумя аксиальными тепловыми потоками различной мощности. Тепловые потоки задаются нагревателями 1н и 1в, расположенными в пластинках, которые контактируют с торцевыми поверхностями образца. С другой стороны нагреватели отделены от металлических блоков 4н и 4в теплоизоляционными прослойками 3н и 3в. На рис. 13 изображено температурное поле для основных элементах тепловой ячейки.

Исходное уравнение данного метода имеет вид

$$\frac{\partial^2 t(x,\tau)}{\partial x^2} = \frac{b_v(\tau)}{a(t)} + \frac{\Pi}{\lambda(t)S}\alpha[t(x,\tau) - t_c], \qquad (24)$$

где $b_v(\tau)$ – среднеобъемная скорость разогрева образца; α – эффективный коэффициент теплоотдачи с боковой поверхности образца.

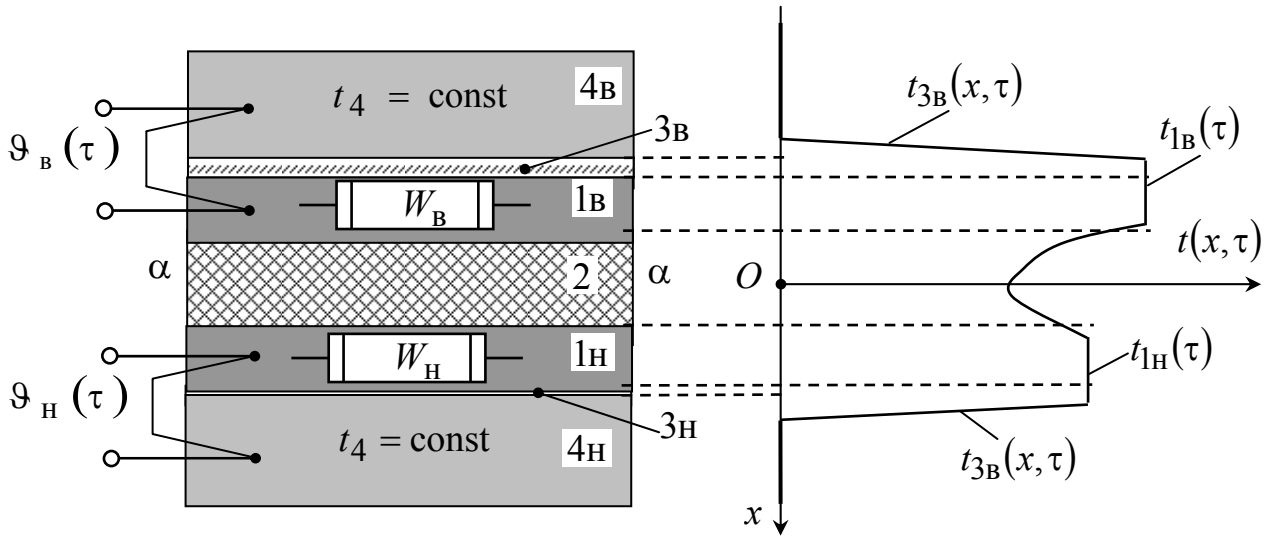


Рис. 12.

Рис. 13.

В данном методе используются следующие допущения:

$$W_н = \text{const}; \quad W_в = \text{const}; \quad \frac{\partial t_1}{\partial x} = \frac{\partial t_1}{\partial \tau} = \frac{\partial t_4}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 t_3}{\partial x^2} = 0; \quad P_к = 0, \tag{25}$$

и краевые условия

$$-\lambda S \frac{\partial t(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=h} = W_в - C_в(t)\frac{\partial t_в(x,\tau)}{\partial \tau}\bigg|_{x=h}, \tag{26}$$

$$-\lambda S \frac{\partial t(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=h} = W_н - C_н(t)\frac{\partial t_н(x,\tau)}{\partial \tau}\bigg|_{x=h}, \tag{27}$$

где $C_в(t)$, $C_н(t)$ - теплоемкости верхнего и нижнего нагревателей.

Из системы уравнений (24)…(27) получены расчётные соотношения:

$$\lambda(t) = \frac{h}{2S}\left\{\frac{\left[(W_в - W_н) - C_в(t)b_в(\tau) + C_н(t)b_н(\tau) - K_в(\vartheta)\vartheta_в(\tau) + K_н(\vartheta)\vartheta_н(\tau)\right]}{\vartheta_в(\tau) - \vartheta_н(\tau)}\right\}; \tag{28}$$

$$c(t) = \frac{1}{M}\left[\frac{(W_в + W_н) - C_в(t)b_в(\tau) - C_н(t)b_н(\tau) - K_в(\vartheta)\vartheta_в(\tau) - K_н(\vartheta)\vartheta_н(\tau) - Q_\alpha(\vartheta)}{b_v(\tau)}\right]; \tag{29}$$

$$a(t) = \frac{b_v(\tau)(0{,}5h)^2}{\vartheta_в(\tau) + \vartheta_н(\tau)}, \tag{30}$$

где $K_в(\vartheta)$, $K_н(\vartheta)$ – тепловые проводимости изоляционных прослоек нагревателей; $Q_\alpha(\vartheta)$ - тепловые потери с боковой поверхности образца; $b_в(\tau)$, $b_н(\tau)$ - скорости разогрева нагревателей; $\vartheta_в(\tau)$, $\vartheta_н(\tau)$ – температурные перегревы нагревателей относительно начальной температуры блоков.

Как видно из выражений (28) и (29), для определения $\lambda(t)$, $c(t)$, $a(t)$ необходимо в опыте измерять перепады температур $\vartheta_в(\tau)$ и $\vartheta_н(\tau)$, мощности $W_н$ и $W_в$, скорости разогрева пластинок нагревателей $b_в(\tau)$ и $b_н(\tau)$. В качестве “постоянных” тепловой

ячейки требуется знание полных теплоемкостей $C_{\text{в}}(t)$ и $C_{\text{н}}(t)$, проводимостей прослоек $K_{\text{в}}(\vartheta)$ и $K_{\text{н}}(\vartheta)$, а также параметра $Q_{\alpha}(\vartheta)$.

На рис. 14 приведена схема созданной тепловой ячейки. В состав ячейки входят два алюминиевых блока 3 и $3'$. В каждом блоке имеются полости, в которых установлены металлические пластинки, изготовленные в форме дисков диаметром 60 мм, толщиной 2 мм. К пластинкам плотно приклеены электрические нагреватели 1. В пластинки также вмонтированы термопары 4. Образец 2 размещается между двумя пластинками. Образцы изготавливаются в форме дисков диаметром 60 мм, а их высота может изменяться в пределах 4…15 мм. Между блоками и пластинками имеются теплоизоляционные прослойки 5. При исследовании тепловых свойств сыпучих, пастообразных и влагосодержащих материалов используется специальная кювета, представляющая собой тонкостенный цилиндр, торцы которого закрываются съемными дисками диаметром 60 мм. Цилиндр изготовлен из теплоизоляционного материала, а диски – из металла.

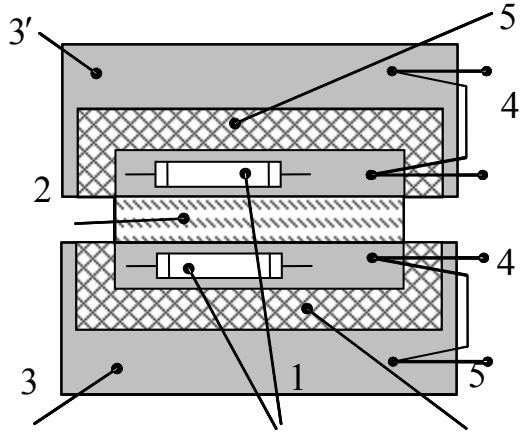


Рис. 14.

В исходном положении блоки ячейки находятся в соприкосновении при заданной температуре.Образец 2 непосредственно перед опытом устанавливается между пластин. В процессе опыта образец разогревается под воздействием нагревателей. Двухсторонний независимый разогрев позволяет оптимизировать режим комплексного определения ТФХ исследуемого материала, выбирать соответствующие значения тепловых потоков и перепадов температур. Температурные перепады граней образцов относительно блоков регистрируются термопарами 4 с заданным интервалом времени с помощью контроллера. Данная установка имеет следующие режимы работы: 1) градуировочный опыт без образца при нулевом температурном перепаде между пластинками, в котором определяются температурные зависимости $C_{\text{в}}(t)$ и $C_{\text{н}}(t)$; 2) градуировочный опыт с образцовым материалом (полиметилметакрилат), в котором определяются параметры $K_{\text{в}}(\vartheta)$, $K_{\text{н}}(\vartheta)$ и $Q_{\alpha}(\vartheta)$; 3) рабочий опыт по определению температурных зависимостей ТФХ твердых материалов; 4) рабочий опыт по определению тепловых свойств сыпучих и влагосодержащих материалов. В качестве примера на рис. 15 показаны графики, отражающие зависимости ТФХ от температуры для ряда твердых материалов, а на рис. 16 – продуктов при наличии в них фазовых превращений.

Метрологический анализ данного метода показал, что относительные погрешности измерения температурных зависимостей ТФХ составляют: $\varepsilon_{\lambda} \le (4...6)$ %, $\varepsilon_{c} \le (6...8)$ % и $\varepsilon_{a} \le (8...10)$ %. Продолжительность исследования комплекса ТФХ одного образца не превышает 40 минут.

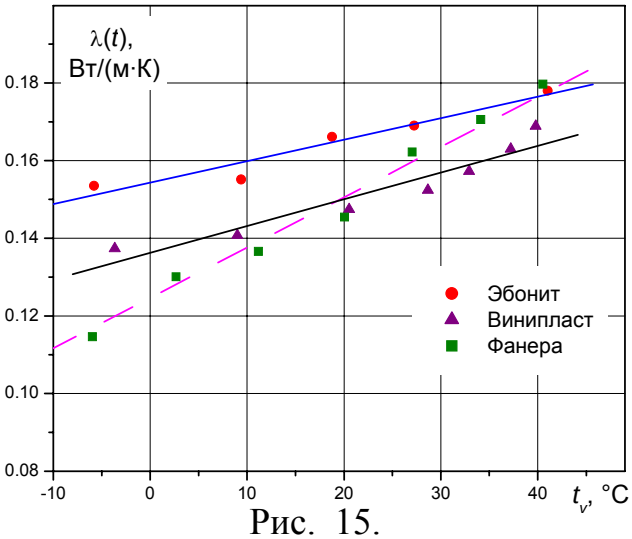


Рис. 15.

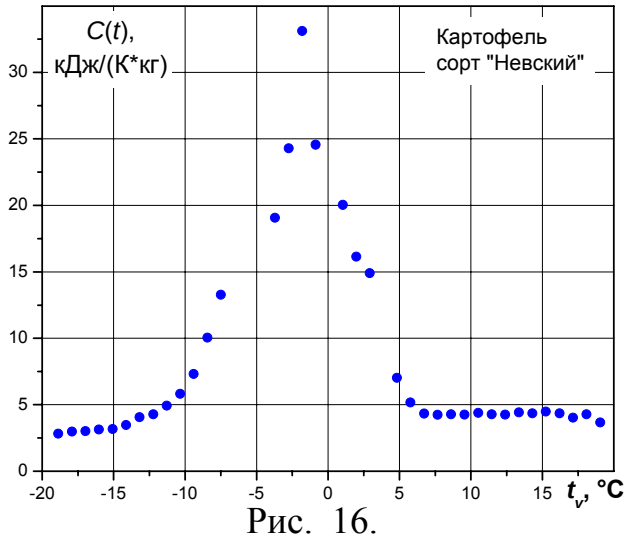


Рис. 16.

2.2. Второй нелинейный метод основан на режимах свободного монотонного нагрева и свободного монотонного охлаждения. Этот метод был разработан для измерения тепловых и влажностных характеристик влагосодержащих тонкодисперсных материалов, в том числе и пищевых продуктов, когда в материале происходят фазовые и структурные превращения. Кроме того, этим методом можно измерять ТФХ твердых материалов без фазовых превращений.

Исследованию ТФХ пищевых продуктов посвящено много работ. Прежде всего, следует отметить труды отечественных ученых Д. А. Христодуло, Д. Г. Рютова, Н. А. Головкина, Г. Б. Чижова, В. П. Латышева, Л. И. Чернеевой, И. Г. Алямовского, а также зарубежных авторов L. Riedel, O. Smith, R. Heiss, I. Siebel. Получение экспериментальной информации о ТФХ пищевых продуктов и материалов – процесс длительный, трудоемкий и дорогостоящий.

Суть этого метода заключается в следующем. Цилиндрический образец перегревают или охлаждают относительно калориметра, затем помещают в калориметр и регистрируют изменение температуры образца во времени. Образец от калориметра отделяет теплоизоляционная прослойка, которая играет роль тепломера и одновременно оптимизирует скорость изменения температуры.

Поступающий к образцу от калориметра тепловой поток $Q(\tau)$ связан с разностью среднеобъемных температур образца $\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}$ и калориметра $\overline{T_{\text{б}}}$

$$Q(\tau) = k_{\text{т}} \left[\overline{T_{\text{б}}} - \overline{T_{\text{обр}}(\tau)}\right], \tag{31}$$

где $k_{\text{т}}$ – эффективная тепловая проводимость прослойки.

Тепловой поток связан с изменением температур образца и теплоизоляционной прослойки соотношением

$$Q(\tau) = C\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)\overline{b_{\text{обр}}(\tau)} + C_{\text{тп}}\left(\overline{T_{\text{тп}}}\right)\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}, \tag{32}$$

где C, $C_{\text{тп}}$ – теплоемкости образца и прослойки; $\overline{T_{\text{тп}}}$ – среднеобъемная температура прослойки; $\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}$, $\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}$ – скорости изменения $\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}$ и $\overline{T_{\text{тп}}}$, равные

$$\overline{b_{\text{обр}}(\tau)} = \frac{\mathrm{d}\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}}{\mathrm{d}\tau}, \qquad \overline{b_{\text{тп}}(\tau)} = \frac{\mathrm{d}\overline{T_{\text{тп}}(\tau)}}{\mathrm{d}\tau} \tag{33}$$

Исходные формулы для расчета теплоемкости и изменения энтальпии образца от начальной температуры T_0 до текущей $\overline{T_{\text{обр}}}$ имеют вид

$$C\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\frac{k_{\text{т}}\left[\overline{T_{\text{б}}}-\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}\right]-C_{\text{тп}}\left(\overline{T_{\text{тп}}}\right)\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}}{\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}}, \tag{34}$$

$$\Delta I\left(T_0,\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\int_0^{\tau}k_{\text{т}}\left(\overline{T_{\text{б}}}-\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}\right)\mathrm{d}\tau-\int_{T_0}^{\overline{T_{\text{тп}}}}\frac{C_{\text{тп}}\left(\overline{T_{\text{тп}}}\right)\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}}{\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}}\mathrm{d}T. \tag{35}$$

В том случае, когда образец жидкий, пастообразный или сыпучий, его помещают в цилиндрическую ампулу. Ампулу с образцом перегревают или охлаждают относительно калориметра, затем помещают в калориметр и регистрируют изменение температуры ампулы во времени при ее охлаждении или нагревании в результате теплообмена с калориметром. Ампулу от калориметра отделяет теплоизоляционная прослойка.

Измеренная временная зависимость температуры ампулы $T_{\text{а}}(\tau)$ позволяет рассчитать температуры образца $T_{\text{обр}}(\tau)$ и теплоизоляционной прослойки $T_{\text{тп}}(\tau)$, а затем изменение энтальпии и теплоемкость образца.

Для расчета теплоемкости образца получена формула вида

$$C\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\frac{k_{\text{т}}\left[\overline{T_{\text{б}}}-\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}\right]-C_{\text{а}}\left(\overline{T_{\text{а}}}\right)\overline{b_{\text{а}}(\tau)}-C_{\text{тп}}\left(\overline{T_{\text{тп}}}\right)\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}}{\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}}, \tag{36}$$

где $C_{\text{а}}$ – теплоемкость ампулы; $\overline{T_{\text{а}}}$ – среднеобъемная температура ампулы; $\overline{b_{\text{а}}(\tau)}=\mathrm{d}\overline{T_{\text{а}}(\tau)}/\mathrm{d}\tau$ – скорость изменения $\overline{T_{\text{а}}}$.

Для изменения энтальпии образца $\Delta I\left(T_0,\overline{T_{\text{обр}}}\right)=I\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)-I(T_0)$ в диапазоне от температуры T_0 до текущей $\overline{T_{\text{обр}}}$ используется выражение

$$\Delta I\left(T_0,\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\int_0^{\tau}k_{\text{т}}\left(\overline{T_{\text{б}}}-\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}\right)\mathrm{d}\tau-\int_{T_0}^{\overline{T_{\text{а}}}}\frac{C_{\text{а}}\left(\overline{T_{\text{а}}}\right)\overline{b_{\text{а}}(\tau)}}{\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}}\mathrm{d}T-\int_{T_0}^{\overline{T_{\text{тп}}}}\frac{C_{\text{тп}}\left(\overline{T_{\text{тп}}}\right)\overline{b_{\text{тп}}(\tau)}}{\overline{b_{\text{обр}}(\tau)}}\mathrm{d}T. \tag{37}$$

Теплоемкость определяется дифференцированием (27) по температуре

$$C\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\Delta I\left(T_0,\overline{T_{\text{обр}}}\right)\right]. \tag{38}$$

Теплоемкость, найденная по формулам (26) и (28), является эффективной теплоемкостью. Она учитывает теплоту нагревания (истинная теплоемкость) и теплоту, выделяемую (поглощаемую) при фазовом переходе,

$$C_{\text{эфф}}\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=C_{\text{ист}}\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)+\frac{\mathrm{d}\Delta I_{\text{фп}}}{\mathrm{d}T}. \tag{39}$$

На рис. 17 и рис. 18 показаны графики изменения удельной энтальпии и эффективной теплоемкости от температуры для некоторых продуктов. По максимуму $C_{\text{эфф}}\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)$ определяется криоскопическая температура $t_{\text{кр}}$.

Метод позволяет также определить истинную теплоемкость образца до и после фазовых превращений

$$C_{\text{ист1}}\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\frac{\mathrm{d}\Delta I_1}{\mathrm{d}T}, \qquad C_{\text{ист2}}\left(\overline{T_{\text{обр}}}\right)=\frac{\mathrm{d}\Delta I_2}{\mathrm{d}T}, \tag{40}$$

где ΔI_1, ΔI_2 – удельные энтальпии образца в начале и конце фазового перехода.

Теплота фазового перехода определяется следующим образом:

$$Q_{\text{фп}} = \Delta I_2 - \Delta I_1 . \qquad (41)$$

Применяя закон аддитивности для теплоемкости, и упрощенно считая пищевой продукт в области положительных температур двухкомпонентной смесью, удается также определить массовые доли воды $W_{\text{в}}(t)$ и вымороженной влаги $W_{\text{л}}(t)$ в исследуемом продукте:

$$W_{\text{в}}(t) = \frac{c_{\text{ж.ист}}(t) - c_{\text{с}}}{c_{\text{в}} - c_{\text{с}}}, \qquad W_{\text{л}}(t) = 1 - \frac{c_{\text{тв.ист}}(t) - c_{\text{с}}}{(c_{\text{в}} - c_{\text{л}})\, W_{\text{в}}(t)}, \qquad (42)$$

где $c_{\text{ж.ист}}$, $c_{\text{тв.ист}}$ – удельные теплоемкости при положительных и отрицательных температурах, соответственно; $c_{\text{в}}$ – удельная теплоемкость воды; $c_{\text{с}}$ – удельная теплоемкость твердых (сухих) компонентов.

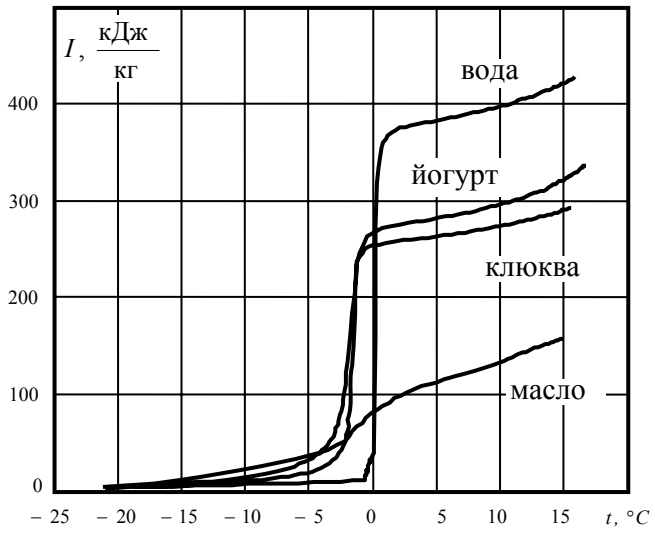
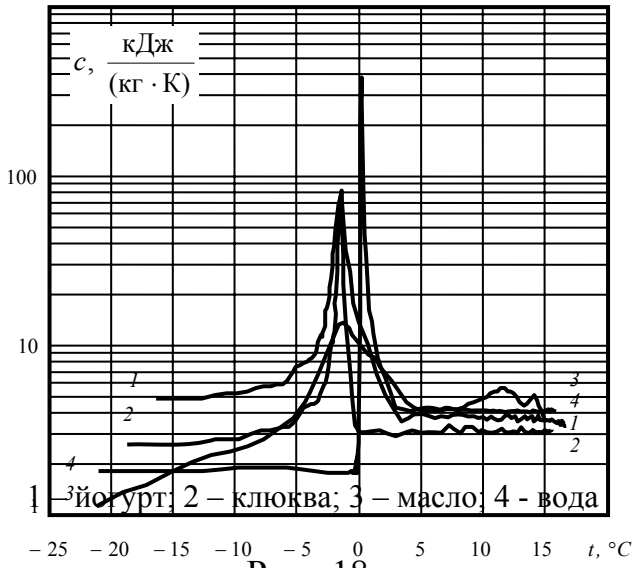


Рис. 17.



1 – йогурт; 2 – клюква; 3 – масло; 4 - вода

Рис. 18.

Схема теплового блока для исследования жидких, пастообразных и сыпучих материалов показана на рис. 19, а сам прибор для области температур от минус 30 до плюс 20 °С – на рис. 20.

Калориметр *1* и крышка *2* изготовлены из алюминия. В центральной части блока сделана цилиндрическая полость для размещения ампулы *3* с исследуемым веществом *4*. Вдоль центральной оси полости установлена тонкостенная металлическая трубка *5*, на которую насаживается ампула. Между ампулой и внутренними стенками блока находится теплоизоляционная прослойка 7.

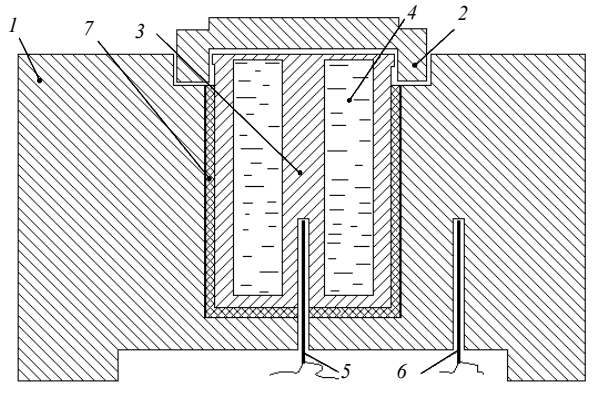


Рис. 19

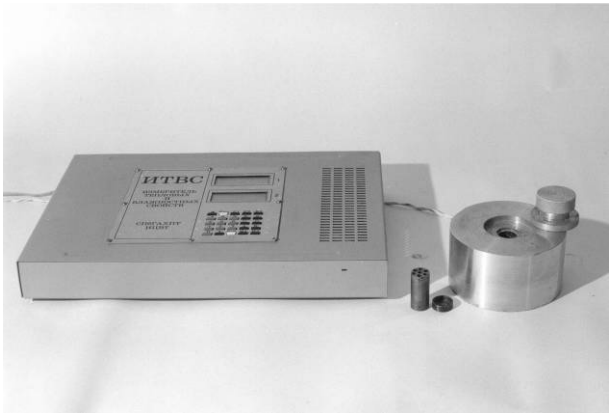


Рис. 20

Ампула имеет цилиндрическую форму диаметром 19,0 мм и высотой 40,0 мм. Сверху в ампуле просверлены семь глухих отверстий диаметром 5,2 мм. Количество отверстий в ампуле и их расположение выбрано таким образом, чтобы, во-первых, увеличить объем исследуемого вещества, во-вторых, увеличить отношение теплоемкость образца – теплоемкость ампулы, в-третьих, обеспечить одинаковые температурные условия для всех отверстий, в-четвертых, обеспечить, по возможности, изотермичность боковой поверхности отверстий. Шесть отверстий имеют глубину 38 мм, а одно (центральное) – 15 мм. Таким образом, максимальный объем исследуемого вещества может быть равен 5,16 см^3, что составляет 45 % от объема ампулы. Снизу в ампуле просверлено по оси глухое отверстие диаметром 2,0 мм, глубиной 25 мм для трубки с термодатчиком. Ампула показана на рис. 20.

Датчики температуры 5 и 6 подключаются к контроллеру. Разработанное программное обеспечение для контроллера позволяет осуществлять управление опытом и обработку экспериментальной информации.

Для того, чтобы по измеренной в одной точке ампулы температуре рассчитать все остальные температуры [$\overline{T_{\text{а}}(\tau)}$, $\overline{T_{\text{обр}}(\tau)}$, $\overline{T_{\text{тп}}(\tau)}$], были рассмотрены температурные поля в ампуле, образце и прослойке и получены соответствующие математические выражения для их среднеобъемных температур.

Среднеобъемная температура ампулы

$$\overline{T_{\text{а}}(\tau)} = T_0 + (T_{\text{б}} - T_0)\,\overline{\vartheta_{\text{а}}(\tau)}, \tag{43}$$

где

$$\overline{\vartheta_{\text{а}}(\tau)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty} \frac{8\,\text{Bi}_R^2\;\text{Bi}_\ell^2}{\mu_n^2\,\mu_k^2\left(\text{Bi}_R^2 + \mu_n^2\right)\left(\text{Bi}_\ell^2 + \text{Bi}_\ell + \mu_k^2\right)} \exp\left[-\left(\mu_n^2 + \mu_k^2\,\frac{R_{\text{а}}^2}{\ell_{\text{а}}^2}\right)\text{Fo}_{\text{а}}\right];$$

Bi – критерий Био, $\text{Bi}_R = R_{\text{а}}/(\lambda\, p_{\text{из}R})$, $\text{Bi}_\ell = \ell_{\text{а}}/(\lambda\, p_{\text{из}\ell})$; $R_{\text{а}}$ – радиус ампулы; $2\ell_{\text{а}}$ – длина ампулы; $\text{Fo}_{\text{а}}$ – критерий Фурье для ампулы, $\text{Fo}_{\text{а}} = a\tau/R_{\text{а}}^2$; μ_k – корни уравнения $\mu\,\text{tg}(\mu) - \text{Bi}_\ell = 0$; μ_n – корни уравнения $\mu J_1(\mu) - \text{Bi}_R J_0(\mu) = 0$; J_0 и J_1 – функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков; $p_{\text{из}}$ – удельное тепловое сопротивление прослойки, $p_{\text{из}} = h_{\text{из}}/\lambda_{\text{из}}$; a – температуропроводность материала ампулы.

Среднеобъемная температура образца

$$\overline{T_{\text{обр}}(\tau)} = T_0 + (T_{\text{б}} - T_0)\,\overline{\vartheta_{\text{обр}}(\tau)}, \tag{44}$$

где

$$\overline{\vartheta_{\text{обр}}(r,\tau)} = 1 - \exp(-k\tau) - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} \frac{8\,\text{Pd}_{\text{обр}}\left\{1 - \exp\left[-\left(\mu_m^2 + \xi_n^2\,\frac{R_{\text{обр}}^2}{\ell_{\text{обр}}^2}\right)\text{Fo}_{\text{обр}}\right]\right\}}{\xi_n^2\;\mu_m^2\left(\mu_m^2 + \xi_n^2\,\frac{R_{\text{обр}}^2}{\ell_{\text{обр}}^2} - \text{Pd}_{\text{обр}}\right)};$$

$\text{Pd}_{\text{обр}}$ – критерий Предводителева для образца, $\text{Pd}_{\text{обр}} = k\,R_{\text{обр}}^2/a_{\text{обр}}$; $R_{\text{обр}}$ – радиус отверстия в ампуле; $2\ell_{\text{обр}}$ – длина отверстия в ампуле; μ_n – корни уравнения

$J_0(\mu)=0$; $\xi_n=0{,}5\pi(2n-1)$; $\mathrm{Fo}_{\text{обр}}$ – критерий Фурье для образца, $\mathrm{Fo}_{\text{обр}}=a_{\text{обр}}\tau/R^2_{\text{обр}}$; $a_{\text{обр}}$ – температуропроводность образца.

Среднеобъемная температура теплоизоляционной прослойки

$$\overline{T_{\text{тп}}(\tau)}=\overline{T_{\text{а}}}+\left(T_{\text{б}}-\overline{T_{\text{а}}}\right)\overline{\vartheta_{\text{тп}}(\tau)}, \tag{35}$$

где

$$\overline{\vartheta_{\text{тп}}(\tau)}=1-\frac{R^2_{\text{н}}}{R^2_{\text{н}}-R^2_{\text{в}}}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{8\,J_0(\mu_m)}{\xi_n^2\left(\mu_m^2+\xi_n^2\frac{R^2_{\text{н}}}{\ell^2}-\mathrm{Pd}_{\text{тп}}\right)\left\{\left[J_0\left(\mu_m\frac{R_{\text{в}}}{R_{\text{н}}}\right)\right]+\left[J_0(\mu_m)\right]\right\}}\times$$

$$\ldots\times\left\{\exp\left[-\left(\mu_m^2+\xi_n^2\frac{R^2_{\text{н}}}{\ell^2}\right)\mathrm{Fo}_{\text{тп}}\right]-\exp\left(-\mathrm{Pd}_{\text{тп}}\,\mathrm{Fo}_{\text{тп}}\right)\right\};$$

$R_{\text{н}}$ и $R_{\text{в}}$ – наружный и внутренний радиусы; 2ℓ – длина; J_0, Y_0 – функции Бесселя первого и второго рода нулевого порядка; μ_m – корни уравнения $J_0(\mu R_{\text{в}}/R_{\text{н}})\,Y_0(\mu)-Y_0(\mu R_{\text{в}}/R_{\text{н}})\,J_0(\mu)=0$; $\xi_n=0{,}5\pi(2n-1)$; $\mathrm{Fo}_{\text{тп}}$ – критерий Фурье для прослойки, $\mathrm{Fo}_{\text{тп}}=a_{\text{тп}}\tau/R^2_{\text{н}}$; $\mathrm{Pd}_{\text{тп}}$ – критерий Предводителева для прослойки, $\mathrm{Pd}_{\text{тп}}=k\,R^2_{\text{н}}/a_{\text{тп}}$; $a_{\text{тп}}$ – температуропроводность прослойки.

Численный анализ температурных полей, проведенный для данных конструкций ампулы и калориметра и применяемых режимов опыта, показал, что:

– неравномерность температурного поля в ампуле не превышает 0,25 К, и можно считать, что среднеобъемная температура отличается от температуры центра цилиндра не более чем на 0,12 К. Поэтому среднеобъемную температуру ампулы можно заменить температурой, измеренной в ее центре

$$\overline{T_{\text{а}}(\tau)}=T_{\text{а}}(0,0,\tau); \tag{36}$$

– среднеобъемная температура образца и скорость ее изменения

$$\overline{T_{\text{обр}}(r,z,\tau)}=T_{\text{а}}(0,0,\tau), \qquad \frac{\mathrm{d}\,\overline{T_{\text{обр}}(r,z,\tau)}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\mathrm{d}\,\overline{T_{\text{а}}}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\mathrm{d}\,T_{\text{а}}(0,0,\tau)}{\mathrm{d}\tau}; \tag{37}$$

– среднеобъемная температура прослойки и скорость ее изменения связаны с температурой ампулы простыми соотношениями

$$\overline{T_{\text{тп}}(\tau)}=\overline{T_{\text{а}}}+0{,}532\left(T_{\text{б}}-\overline{T_{\text{а}}}\right), \qquad \overline{b_{\text{тп}}(\tau)}=0{,}468\,\overline{b_{\text{а}}(\tau)}. \tag{38}$$

Метрологический анализ выполненных на созданной установке исследований показал, что она обеспечивает измерения всех рассматриваемых тепловых и влажностных характеристик с погрешностью не хуже 5 – 7 %. Продолжительность исследования одного образца в области температур от минус 30 до плюс 20 °С не превышает 40 минут.

При практической реализации рассмотренных методов в состав всех установок входит многофункциональный контроллер, который решает обширный комплекс разноплановых задач, в частности: обеспечивает заданный оператором режим проведения опыта; регистрирует изменяющиеся во времени показания восьми различных температурных датчиков; преобразует электрические сигналы датчиков в измеряемые ими физические параметры; выводит на жидкокристаллический дисплей графики изменения показаний задействованных в работе датчиков; сохраняет в своей памяти экспериментальный мас-

сив, собранный в процессе одного или нескольких опытов; передает экспериментальные данные опыта на ПК по сети "*Ethernet* 10*BASE-T*" или последовательному порту "*RS*–232"; управляет работой внешних электрических нагревателей. В контроллере используется 16-ти разрядный аналогово-цифровой преобразователь, позволяющий регистрировать показания термодатчиков с пороговой чувствительностью не хуже 10 мкВ, при общем диапазоне изменения регистрируемых сигналов ±(15…20) мВ. Периодичность опроса датчиков температуры может изменяться от 0,2 секунды до нескольких минут.

Литература

1. Платунов Е.С., Баранов И.В., Прошкин С.С., Самолетов В.А. Определение теплофизических характеристик пищевых продуктов в области кристаллизации связанной влаги // Вестник Международной Академии холода. – 1999, № 1, с. 41 – 44.

2. Baranov I., Proshkin S., Samoletov V. Installation and Method for Measurement of Thermophysical Characteristics. / 1st workshop on thermochemical, thermodynamic and transport properties of halogenated hydrocarbons and mixtures. – Pisa (Italy), December 15–18, 1999.

3. Баранов И.В., Платунов Е.С., Прошкин С.С., Самолетов В.А. Определение теплофизических характеристик пищевых продуктов // Вестник Международной Академии холода – СПб.: СПбГАХПТ, 2001, № 1, с. 19 – 23.

4. Баранов И.В., Платунов А.Е., Платунов Е.С. Комплекс автоматизированных приборов для измерения тепловых свойств. Научное приборостроение: СПб. 2003, т. 13, № 3, с. 19 – 24.

5. Баранов И.В., Никитин А.А. Комплексные измерения теплофизических характеристик материалов при замораживании и размораживании // Вестник Международной Академии холода, 2007, № 1.

УДК 53.08

МЕТОД И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ СКОРОСТИ СДВИГА

Мищенко С. В., Дивин А. Г., Пономарев С. В.

Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

Введение

Абсолютное большинство теплофизических приборов и установок позволяют измерять теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость жидкостей в неподвижном состоянии. Вместе с тем, существует необходимость измерения теплофизических характеристик жидкостей в условиях сдвигового течения. Это обусловлено тем, что в неньютоновских жидкостях при течении может возникать анизотропия теплофизических характеристик. Данное физическое явление имеет место, когда в растворах и расплавах высокомолекулярных полимерных соединений образуются молекулярные структуры, ориентированные вдоль направления сдвига [1,2]. Степень ориентации таких структур прямо пропорциональна скорости сдвига [3]. При этом наблюдается изменение физико-механических свойств материалов, в том числе возникает анизотропия теплофизических и реологических характеристик. Коэффициенты теплопроводности и температуропроводности при этом превращаются в тензоры [1]. Компоненты тензоров зависят от степени ориентации макромолекул полимера, а значит и от скорости сдвига. Исследование этих зависимостей носит фундаментальный характер, позволяет изучить закономерности теплопереноса в жидких ориентированных средах, а также имеет большое практическое значение. Знание зависимости теплопроводности и температуропроводности технологических жидкостей (например, растворов и расплавов полимеров) от скорости сдвига позволит оптимизировать процессы их переработки при экструзии, литье под давлением и др., что позволит снизить выход брака и уменьшить энергозатраты на единицу продукции.

Физическая и математическая модели измерительного устройства

Для определения зависимости теплофизических характеристик неньютоновских жидких материалов от скорости сдвига предлагается использовать измерительное устройство, физическая модель которого представлена на рис. 1 [2].

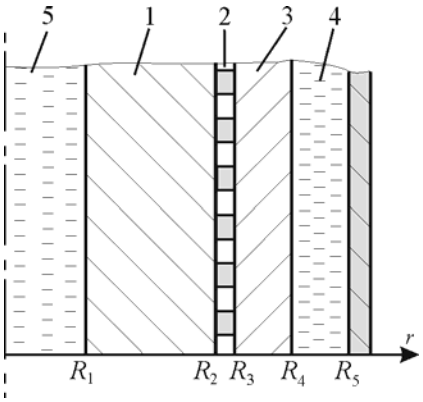


Рис. 1. Физическая модель измерительного устройства

Измерительное устройство представляет собой два коаксиальных цилиндра: внутренний (составной) и наружный, в зазоре между которыми находится исследуемая жидкость 4. В сечении внутреннего цилиндра на подложке 1 находится слой 2 электронагревателя и термопреобразователя сопротивления, отделенный от исследуемой жидкости защитным слоем 3. Наружный цилиндр приводится во вращение с постоянной угловой скоростью ω.

В полости внутреннего цилиндра находится активно перемешиваемая жидкость 5 с постоянной температурой, прокачиваемая из термостата.

Для измерительного устройства, физическая модель которого представлена на рис. 1, краевую задачу, описывающую распределение температуры в слоях измерительного устройства, предлагается записать в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial T_1(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\lambda_1}{c_1\rho_1}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_1(r,\tau)}{\partial r}\right), && R_1 < r < R_2,\ \tau > 0,\\
&\frac{\partial T_2(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\lambda_2}{c_2\rho_2}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_2(r,\tau)}{\partial r}\right) + \frac{Q_H}{V_н c_2\rho_2}, && R_2 < r < R_3,\ \tau > 0,\\
&\frac{\partial T_3(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\lambda_3}{c_3\rho_3}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_3(r,\tau)}{\partial r}\right), && R_3 < r < R_4,\ \tau > 0,\\
&\frac{\partial T_4(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\lambda_{rr}}{c_x\rho_x}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_4(r,\tau)}{\partial r}\right) + \frac{\Phi(r)}{c_x\rho_x}, && R_4 < r < R_5,\ \tau > 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

с начальными условиями:

$$T_1(r,0)=T_2(r,0)=T_3(r,0)=T_4(r,0)=0,$$

с граничными условиями:

$$T_1(R_1) = T_0 = 0; \qquad (2)$$

$$T_1(R_2-0,\tau) = T_2(R_2+0,\tau),\ \lambda_1\frac{\partial T_1(R_2-0,\tau)}{\partial r} = \lambda_2\frac{\partial T_2(R_2+0,\tau)}{\partial r}; \qquad (3)$$

$$T_2(R_3-0,\tau) = T_3(R_3+0,\tau),\ \lambda_2\frac{\partial T_2(R_3-0,\tau)}{\partial r} = \lambda_3\frac{\partial T_3(R_3+0,\tau)}{\partial r} \qquad (4)$$

$$T_3(R_4-0,\tau) = T_4(R_4+0,\tau),\ \lambda_3\frac{\partial T_3(R_4-0,\tau)}{\partial r} = \lambda_{rr}\frac{\partial T_4(R_4+0,\tau)}{\partial r} \qquad (5)$$

$$T_4(R_5,\tau) = 0; \qquad (6)$$

и дополнительным условием:

$$T^* = \frac{2}{R_3^2 - R_2^2}\int_{R_2}^{R_3} T_2(r,\tau)rd\tau \qquad (6')$$

Здесь T_1, T_2, T_3, T_4,– температуры в слоях подложки, нагревателя, защитного слоя и анализируемого материала, находящегося в цилиндрическом зазоре измерительного устройства, К; τ, - время, с; R_1, R_2, R_3, R_4 –радиусы слоев внутреннего цилиндра, м; R_5, – внутренний радиус наружного цилиндра, м; λ_1, λ_2, λ_3,– коэффициенты теплопроводности подложки, нагревателя и защитного слоя внутреннего цилиндра; $c_i\rho_i$ – объемные теплоемкости подложки, нагревателя и защитного слоя внутреннего цилиндра, Дж/(м^3·К); $\lambda_{гг}=\lambda_4$,– второй диагональный компонент тензора теплопроводности Λ исследуемого расплава полимерного материала, численно равный теплопроводности слоя исследуемой жидкости в направлении, перпендикулярном скорости сдвига; T^* – среднеинтегральная избыточная температура в слое нагревателя неподвижного внутреннего цилиндра, К; $Q_н$ – мощность нагревателя внутреннего цилиндра, Вт; $V_н$ – объем нагревателя, м^3; Φ(r) – функция диссипа-

тивного источника тепла в слое исследуемой неньютоновской жидкости, Вт/м^3; $c_x\rho_x$ - объемная теплоемкость исследуемой жидкости, Дж/(м^3·К);

Перед активной стадией эксперимента необходимо провести подготовительный этап, в ходе которого температура в каждом слое измерительного устройства устанавливается постоянной и равной заранее заданному значению. О завершении подготовительной стадии судят по установлению во времени измеренной среднеинтегральной температуры t_0^* слоя нагревателя.

Активная стадия теплофизического эксперимента проводится в два этапа.

На первом этапе включается привод наружного цилиндра и подается мощность на нагреватель внутреннего цилиндра. При этом теплоперенос от внутреннего цилиндра к внешнему будет происходить через слой исследуемой жидкости. Если жидкость вязкая и неньютоновская, подчиняющаяся реологическому закону

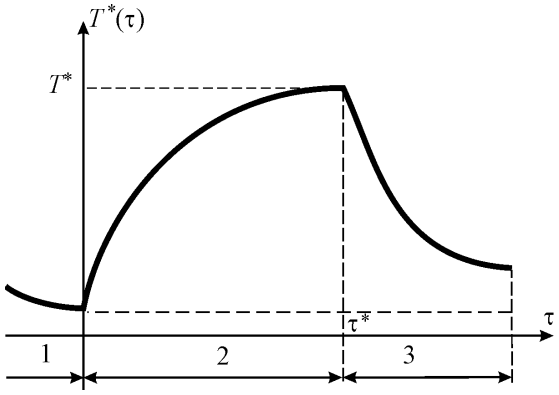
$$\sigma_{r\varphi} = m\gamma^n,$$

то в ней возникнет источник тепла за счет диссипации механической энергии «вязкого трения», определяемый выражением:

$$\Phi(\mathrm{r}) = \mathrm{m}_0 r^{n+1} \cdot \left(2\omega \frac{r^{-\frac{2}{n}}}{n \cdot r \cdot \left(R_4^{-\frac{2}{n}} - R_5^{-\frac{2}{n}} \right)} \right)^{(n+1)} \qquad (6a)$$

Когда через некоторое время во всех слоях измерительного устройства установится стационарный тепловой режим, регистрируется значение t^* среднеинтегральной температуры в слое нагревателя, вычисляется и регистрируется избыточная среднеинтегральная температура $T^* = t^* - t_0^*$ и на этом первый этап эксперимента заканчивается.

На втором этапе отключают нагреватель и регистрируют изменение во времени среднеинтегральной температуры T^* слоя 3 цилиндрической системы измерительного устройства.



1 – подготовительный этап эксперимента; 2 - этап стационарной стадии метода измерений; 3 - этап нестационарной стадии метода измерений

Рис. 2. Зависимость среднеинтегральной температуры слоя нагревателя измерительного устройства от времени и этапа эксперимента

Таким образом, исходная обратная задача теплопроводности разбивается на две, соответствующие стационарному и нестационарному этапам эксперимента. Математическое описание данных задач приведено ниже.

Дифференциальные уравнения, описывающие распределение температур в слоях 1, 2, 3 и 4 измерительного устройства в установившемся стационарном режиме, примут следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d}{dr}\left(r\frac{dT_1^*(r)}{dr}\right)=0, && R_1<r<R_2,\\
&\frac{\lambda_2}{c_2\rho_2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dT_2^*(r)}{dr}\right)+\frac{Q_н}{V_н c_2\rho_2}=0, && R_2<r<R_3,\\
&\frac{d}{dr}\left(r\frac{dT_3^*(r)}{dr}\right)=0, && R_3<r<R_4,\\
&\lambda_{rr}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dT_4^*(r)}{dr}\right)+\mathrm{m}r^{n+1}\cdot\left(2\Omega\frac{r^{-\frac{2}{n}}}{n\cdot r\cdot\left(R_4^{-\frac{2}{n}}-R_5^{-\frac{2}{n}}\right)}\right)^{(n+1)}=0, && R_4<r<R_5,
\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

с граничными условиями:

$$\left.\begin{aligned}
&T_1^*(R_1)=T_0=const;\\
&T_1^*(R_{i+1})=T_{i+1}^*(R_{i+1});\\
&\lambda_i\frac{dT_i^*(R_{i+1})}{dr}=\lambda_{i+1}\frac{dT_{i+1}^*(R_{i+1})}{dr};\\
&T_4^*(R_5)=T_0=const;
\end{aligned}\right\} \qquad i=1,2,3; \qquad (8)$$

и дополнительным условием 6`.

Общие решения исходных дифференциальных уравнений (7) имеют вид

$$\left.\begin{aligned}
&T_1^*(r)=C_1\ln(r)+C_2,\ R_1<r<R_2;\\
&T_2^*(r)=-\frac{Q_н \mathrm{r}^2}{4\mathrm{V}_н\lambda_н}+C_3\ln(\mathrm{r})+\mathrm{C}_4,\ R_2<r<R_3;\\
&T_3^*(r)=C_5\ln(r)+C_6,\ R_3<r<R_4;\\
&T_4^*(r)=\Phi'(\mathrm{r})+\mathrm{C}_7\ln(r)+C_8,\ R_4<r<R_5.
\end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

где $\Phi'(r)$, $A(\omega)$ – функции, описываемые выражениями:

$$\Phi'(\mathrm{r})=-\frac{\mathrm{A}(\omega)}{\lambda_{\mathrm{гг}}}\cdot\left[\frac{r^{-1-\frac{2}{n}}}{\left(1+\frac{2}{n}\right)^2}\right],\ A(\omega)=\frac{m\cdot(2\cdot\omega)^{n+1}}{\left[n\cdot(R_4^{-\frac{2}{n}}-R_5^{-\frac{2}{n}})\right]^{n+1}}.$$

Подстановкой общих решений (9**)** в граничные условия (8) и дополнительное условие (6`) получаем систему уравнений, из которой находится расчетная зависимость для теплопроводности.

При отключении нагревателя измерительного устройства на втором этапе эксперимента нестационарное температурное поле описывается следующей математической моделью:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \widetilde{T}_1(r,\tau)}{\partial \tau} = \dfrac{\lambda_1}{c_1\rho_1}\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial \widetilde{T}_1(r,\tau)}{\partial r}\right), & R_1 < r < R_2,\ \tau > \tau^*, \\ \dfrac{\partial \widetilde{T}_2(r,\tau)}{\partial \tau} = \dfrac{\lambda_2}{c_2\rho_2}\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial \widetilde{T}_2(r,\tau)}{\partial r}\right), & R_2 < r < R_3,\ \tau > \tau^*, \\ \dfrac{\partial \widetilde{T}_3(r,\tau)}{\partial \tau} = \dfrac{\lambda_3}{c_3\rho_3}\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial \widetilde{T}_3(r,\tau)}{\partial r}\right), & R_3 < r < R_4,\ \tau > \tau^*, \\ \dfrac{\partial \widetilde{T}_4(r,\tau)}{\partial \tau} = \dfrac{\lambda_{rr}}{c_x\rho_x}\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial \widetilde{T}_4(r,\tau)}{\partial r}\right) + \dfrac{\Phi(r)}{c_x\rho_x}, & R_4 < r < R_5,\ \tau > \tau^* \end{cases}$$

Начальные условия (условно принимаем τ*=0):

$$\widetilde{T}_1(r,0) = T_1^*(r), \quad \widetilde{T}_2(r,0) = T_2^*(r), \quad \widetilde{T}_3(r,0) = T_3^*(r), \quad \widetilde{T}_4(r,0) = T_4^*(r)$$

Граничные условия:

$$\widetilde{T}_1(R_1,\tau) = T_0 = 0;$$

$$\widetilde{T}_1(R_2,\tau) = \widetilde{T}_2(R_2,\tau); \qquad \lambda_1 \frac{d\widetilde{T}_1(R_2,\tau)}{dr} = \lambda_2 \frac{d\widetilde{T}_2(R_2,\tau)}{dr};$$

$$\widetilde{T}_2(R_3,\tau) = \widetilde{T}_3(R_3,\tau); \qquad \lambda_2 \frac{d\widetilde{T}_2(R_3,\tau)}{dr} = \lambda_3 \frac{d\widetilde{T}_3(R_3,\tau)}{dr};$$

$$\widetilde{T}_3(R_3,\tau) = \widetilde{T}_4(R_3,\tau); \qquad \lambda_3 \frac{d\widetilde{T}_1(R_2,\tau)}{dr} = \lambda_{rr} \frac{d\widetilde{T}_2(R_2,\tau)}{dr};$$

$$\widetilde{T}_4(R_4,\tau) = T_0 = 0.$$

Применяя преобразование Лапласа

$$\hat{T}(r,p) = \int_0^\infty \hat{T}(r,\tau)\cdot e^{-p\tau}\,d\tau,$$

а также учитывая, что $a_i = \dfrac{\lambda_i}{c_i\rho_i}$, $a_{rr} = \dfrac{\lambda_{rr}}{c_x\rho_x}$, перепишем приведенную выше математическую модель следующим образом:

$$\begin{aligned} &\frac{d^2\hat{T}_1(r,p)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\hat{T}_1(r,p)}{dr} - \frac{p}{a_1}\hat{T}_1(r,p) = -\frac{T_1^*(r)}{a_1}, && R_1 < r < R_2; \\ &\frac{d^2\hat{T}_2(r,p)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\hat{T}_2(r,p)}{dr} - \frac{p}{a_2}\hat{T}_2(r,p) = -\frac{T_2^*(r)}{a_2}, && R_2 < r < R_3; \\ &\frac{d^2\hat{T}_3(r,p)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\hat{T}_3(r,p)}{dr} - \frac{p}{a_3}\hat{T}_3(r,p) = -\frac{T_3^*(r)}{a_3}, && R_3 < r < R_4; \\ &\frac{d^2\hat{T}_4(r,p)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\hat{T}_4(r,p)}{dr} - \frac{p}{a_{rr}}\hat{T}_4(r,p) = -\frac{T_4^*(r)}{a_{rr}} + \frac{\Phi(r)}{p\lambda_{rr}}, && R_5 < r < R_5; \end{aligned} \tag{10}$$

где p – действительное число.

Граничные условия будут иметь вид:

$$\begin{aligned}
&\hat{T}_1(R_1, p) = T_0 = 0;\\
&\hat{T}_1(R_2, p) = \hat{T}_2(R_2, p); \qquad \lambda_1 \frac{d\hat{T}_1(R_2, p)}{dr} = \lambda_2 \frac{d\hat{T}_2(R_2, p)}{dr};\\
&\hat{T}_2(R_3, p) = \hat{T}_3(R_3, p); \qquad \lambda_2 \frac{d\hat{T}_2(R_3, p)}{dr} = \lambda_3 \frac{d\hat{T}_3(R_3, p)}{dr};\\
&\hat{T}_3(R_3, p) = \hat{T}_4(R_3, p); \qquad \lambda_3 \frac{d\hat{T}_1(R_2, p)}{dr} = \lambda_{rr} \frac{d\hat{T}_2(R_2, p)}{dr};\\
&\hat{T}_4(R_4, p) = T_0 = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

Применив метод функции Грина [4, 6], а также используя граничные условия (11) и значение экспериментально определяемой среднеинтегральной температуры:

$$\hat{T}^* = \int_0^\infty \widetilde{T}^*(\tau) e^{-p\tau} d\tau$$

получаем систему уравнений, решая которую, находим коэффициент температуропроводности a_4 исследуемой жидкости. Задаваясь двумя значения *p,* можно определить также значение λ_{rr}, сравнить его со значением, полученным на первом этапе эксперимента и таким образом проверить корректность решения задачи, повысить надежность полученных результатов измерений.

Измерительное устройство

Конструкция измерительного устройства показана схематически на рис. 3. Данное устройство изготовлено по схеме ротационного вискозиметра Куэтта с коаксиальными цилиндрами и, кроме измерения реологических характеристик жидких материалов позволяет определять зависимость теплопроводности от скорости сдвига.

Внутренний цилиндр измерительного устройства состоит из корпуса 1, полусферического наконечника 14 и защитной гильзы 3. Корпус изготовлен из капролона и установлен при помощи подшипников 6 в стальной трубке 7, которая, в свою очередь, крепится к наружному цилиндру 15. Такая конструкция позволяет внешнему и внутреннему цилиндрам свободно вращаться относительно друг друга. Рабочая часть внешней поверхности внутреннего цилиндра имеет проточку, образующую слой 2, в которой виток к витку бифилярно уложены обмотки нагревателя 12 и термопреобразователя сопротивления 13 соответственно из константановой и медной проволок. Сопротивление нагревателя при 20 °С равно 2200 Ом, а термопреобразователя 36,8 Ом. В зазоре между цилиндрами находится исследуемая жидкость 4. Для защиты от возможного агрессивного воздействия исследуемого материала обмотки защищены гильзой 3 из алюминия. Зазор между обмотками 12, 13 и гильзой 3 заполнен высокотеплопроводной пастой КПТ-8. Выводы от термопреобразователя и нагревателя проложены в специальном канале на внешней поверхности цилиндра, герметизированы эпоксидной смолой и подключены к разъемному соединению.

Наружный цилиндр 15 изготовлен из бронзы и имеет основание 10, предназначенное для крепления измерительного устройства на валу электропривода. Основание 10 имеет полусферическое углубление, которое необходимо для плавного перехода от цилиндрической формы зазора между цилиндрами к полусферической. К боковой поверхности основания 10 прикреплена цилиндрическая оболочка 11 из нержавеющей стали, образующая водяную рубашку.

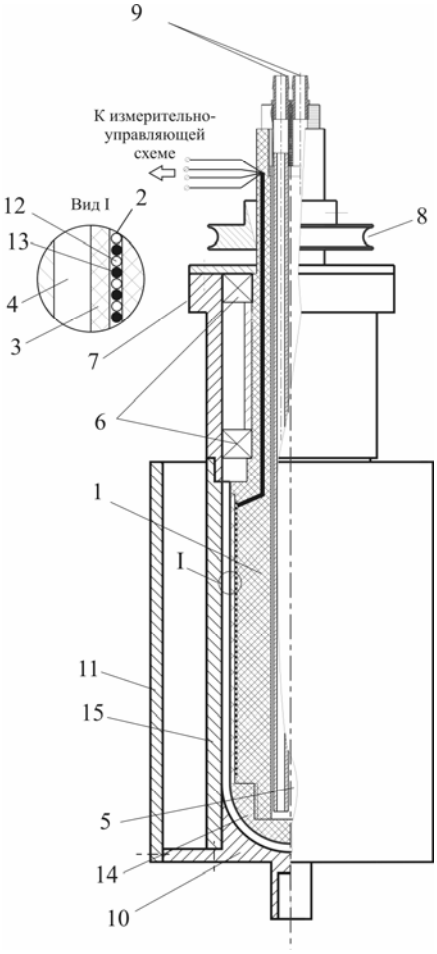


Рис. 3. Конструкция измерительного устройства
1 – корпус внутреннего цилиндра; 2 –слой нагревателя; 3 – защитная гильза; 4 – исследуемая жидкость; 5 – полость внутреннего цилиндра; 6 – подшипники; 7 – трубка; 8 – шкив; 9 – штуцеры; 10 – основание; 11 – оболочка водяной рубашки; 12 – обмотка нагревателя;13 – обмотка термопреобразователя сопротивления; 14 – наконечник; 15– наружный цилиндр.

Через штуцеры 9 в полость корпуса внутреннего цилиндра подводится теплоноситель из термостата, что обеспечивает задание на стенках полости граничных условий первого рода. В процессе эксперимента происходит вращение наружного цилиндра при неподвижном внутреннем цилиндре. Это приводит к сдвиговому течению исследуемой жидкости в зазоре 4.

Полусферическая форма наконечника 14 внутреннего цилиндра позволяет уменьшить влияние нормальных напряжений, возникающих в сдвиговом потоке вязкоупругой исследуемой жидкости, что предотвращает ее «наползание» на внутренний цилиндр и попадание в подшипники 6. Шкив 8 предназначен для крепления троса, который удерживает внутренний цилиндр от вращения.

Измерение силы натяжения этого троса позволяет определить вращающий момент, действующий на внутренний цилиндр, и рассчитать механическое напряжение, возникающее в слое исследуемой жидкости за счет сдвигового течения.

Высота внутреннего цилиндра составляет 260 мм, а длина и диаметр рабочей части полностью собранного внутреннего цилиндра составляют соответственно l=120 мм и $d_в$=51 мм. Внутренний диаметр наружного цилиндра равен $d_н$=54 мм. Таким образом, зазор между цилиндрами составляет 1,5 мм.

Программное обеспечение и погрешности измерений

Теплофизический эксперимент осуществляется с использованием компьютерной измерительной системы [5], работающей под управлением программы, разработанной в среде LabView-2009. Эта среда позволяет создавать виртуальные приборы, в которых функцию измерений и обработки экспериментальных данных выполняет персональный компьютер, оснащенный платой сбора данных.

Достоинством среды LabView является возможность быстрого создания кодов программ, наличие богатой библиотеки функций математической обработки информации, наличие драйверов аппаратных средств сбора данных, наглядность кода и возможность

создания приложений, обеспечивающих работу измерительной установки в режиме удаленного доступа (по каналам сети Интернет).

Программа для управления ходом эксперимента и обработки данных построена по модульному принципу и имеет структуру, показанную на рис. 4.



Рис. 4 Структура программного обеспечения автоматизированной экспериментальной установки

Панель управления главного модуля включает область ввода исходных данных, которыми являются:

– наименование исследуемой жидкости;
– фамилия, имя и отчество исследователя (оператора, производящего измерения);
– дата проведения эксперимента;
– номер образца;
– номер опыта с данным образцом.

Кроме этого имеются кнопки, позволяющие выбрать следующие действия:

– проведение подготовительного этапа эксперимента. В этом режиме оператор наблюдает за изменением температуры в слое нагревателя и контролирует значение индикатора скорости изменения температуры;

– вызов модуля для определения реологических характеристик неньютоновских жидкостей. По результатам эксперимента, проведенного с использованием данного модуля строится кривая течения жидкости (зависимость касательного напряжения от скорости сдвига);

– вызов модуля для определения теплофизических характеристик исследуемой неньютоновской жидкости;

Погрешности косвенного измерения теплопроводности были определены расчетным путем по известным погрешностям измерений среднеинтегральной температуры, крутящего момента, коэффициента консистенции, а также индекса течения.

На рис. 5 показаны графики зависимости относительной погрешности определения теплопроводности в заданном диапазоне измерения при различных значения коэффициента консистенции m исследуемой неньютоновской жидкости.

Как видно из графика, наиболее приемлемая погрешность (9-12) % находится в интервале значений теплопроводности (0,1-0,4) Вт/(м·К), что соответствует теплопроводности большинства расплавов и растворов полимеров. Для косвенного измерения теплопроводности жидкостей в неподвижном состоянии погрешность гораздо ниже и составляет (5…8) %.

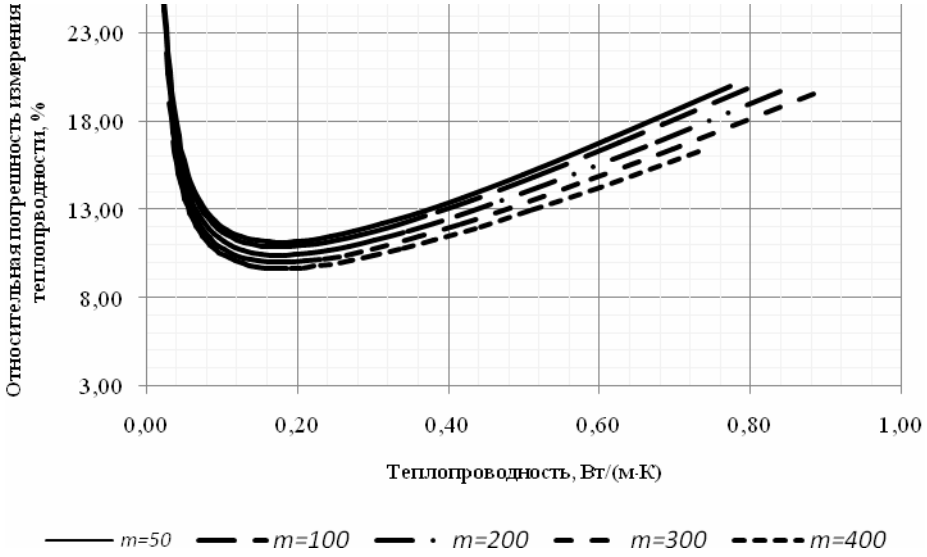


Рис. 5. Зависимость погрешности косвенного измерения теплопроводности исследуемой жидкости от значения теплопроводности жидкости при различных значениях коэффициента консистенции *m* (Па· с^n)

В настоящее время измерительное устройство используется для определения зависимости теплопроводности бутадиен-стирольных каучуков марки СКС от скорости сдвига.

Работы по проводятся в рамках аналитической ведомственной программы "Развитие научного потенциала высшей школы" и госконтракта № 14.740.11.0141 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература

1. Van den Brule BHAA. A network theory for the thermal conductivity of an amorphous polymeric material // Rheol. Acta. -1989. Vol. 8 –P.257–266.

2. Пономарев, С.В., Мищенко С.В., Дивин А.Г., Вертоградский В.А., Чуриков А.А. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: Монография. ФИЗМАТЛИТ. -2008 г. - с. 408.

3. Wallace, D.J. Shear Dependence of Thermal Conductivity in Polyethilene Melts. Polym. Eng. Sci. No 25, 1985, pp. 70-74.

4. Тихонов А.Н., Васильева А.Г., Свешников А.Г. Дифференциальные уравнения. М., Наука, гл. ред. ф.-м. литературы, 1985, 232 с.

5. Дивин, А.Г. Автоматизированная измерительная установка для исследования зависимости теплопроводности и реологических характеристик неньютоновских жидкостей от скорости сдвига / А.Г. Дивин, С.В. Мищенко, С.В. Пономарев, Г.В. Мозгова, А.Г. Ткачев // Приборы и техника эксперимента. – 2008. № 3. С. 163-172 .

6. Дивин, А.Г., Пономарев С.В., Мищенко С.В., Урусов А.И., Петрашева М.А., Дивина Д.А. Метод определения теплофизических характеристик неньютоновских жидких материалов при сдвиговом течении с учетом диссипации механической энергии «вязкого трения»//Вестник ТГТУ. – 2010. –Том 16. –№ 2. С. 246-257.

УДК 536

УЧЕБНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ “ФИЗИКА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР”

Баранов И. В., Курепин В. В., Платунов Е. С., Прошкин С. С.
СПбГУНиПТ, Россия, Санкт-Петербург

В Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий создана многоцелевая научно-исследовательская теплофизическая лаборатория низких температур. Лаборатория в основном предназначена для проведения научных исследований в области экспериментальной низкотемпературной теплофизики. Однако она может использоваться и в учебном процессе, так как студенты младших курсов, специализирующиеся в области теплофизики и теплотехники могут приобретать в ней навыки тепловых и температурных измерений, а студенты-магистранты – выполнять на ее базе свои диссертационные работы.

Созданная лаборатория предназначена для проведения разнообразных теплофизических исследований в области температур 90…350 К. В частности, в ней могут изучаться:

– процессы теплоотдачи и конвекции в жидкостях (азот, вода);
– энтальпия, теплоемкость и теплопроводность различных групп материалов;
– теплота и кинетика фазовых и структурных превращений во влагосодержащих материалах (грунтовые породы, пищевые продукты и др.);
– электропроводность и термоэлектрические свойства металлов и полупроводников;
– градуировку и оценку инерционности температурных датчиков и т. п.

Учебные занятия со студентами в лаборатории проводятся в общепринятом режиме, с группой студентов численностью до 28 человек, одним или двумя преподавателями и лаборантом. Научные исследования и магистерские диссертационные работы выполняются в основном индивидуально и самостоятельно.

Материальную основу лаборатории составляют 14 однотипных учебных стендов (лабораторных рабочих мест – ЛРМ), что позволяет проводить групповые учебные лабораторные занятия фронтально. Стенды являются настольными и переносными, занимают каждый на лабораторном столе площадь около 0,2 м^2, поэтому при необходимости их удается убирать со столов в специальный шкаф. Каждый стенд оснащен многофункциональным управляющим электронно-вычислительным контроллером, обеспечивающим в опытах автоматизированный сбор первичной экспериментальной информации, и двумя унифицированными пассивными термостатами. Один из термостатов обычно воспроизводит в опытах изотермическую среду с низкой температурой, а второй – среду с комнатной или более высокой температурой.

В качестве источников "холода" для низкотемпературного пассивного термостата служит жидкий азот (воздух), "сухой лед" (сублимированный диоксид углерода) или водяной лед. Для их хранения в лаборатории имеются стандартные сосуды Дьюара с жидким воздухом, контейнер с "сухим льдом", а для получения льда используется обычный бытовой холодильник. Для охлаждения исследуемых образцов до температуры минус 40 °С в лаборатории имеется типовая морозильная камера. Обработка первичных экспериментальных данных, собираемых контроллерами, производится с помощью персональных компьютеров класса "Pentium". В лаборатории имеется также самостоятельное рабочее место для пайки проводов и изготовления термопар, термометров сопротивления, оснащенное паяльниками, миниатюрным сварочным аппаратом, типовыми электроизмерительными приборами (тестерами) и аналитическими весами (используются для взвешивания исследуемых образцов).

Контроллер лабораторного стенда обычно работает автономно, но связан по локальной компьютерной сети с базовым компьютером, обеспечивая прямую и обратную

связь студентов с преподавателем. Во время группового занятия на одном стенде обычно работают два студента. Они получают от преподавателя техническое задание, проводят соответствующие опыты и полученные первичные экспериментальные данные передают по локальной сети преподавателю в базовый компьютер. Преподаватель фиксирует их в памяти компьютера, анализирует результаты, проверяя их на отсутствие грубых ошибок, и либо просит повторить опыт, либо возвращает студентам в виде отдельных файлов для последующей аналитической, графической и метрологической обработки и оформления завершающего работу отчета. При индивидуальных исследованиях общая компьютерная сеть не используется. Экспериментальные измерения производятся непосредственно контроллером, передаются после завершения опыта в компьютер и обрабатываются по имеющимся стандартным и специальным вычислительным программам.

Общий вид унифицированного лабораторного стенда показан на рис. 1. Корпус стенда выполнен в виде открытого каркаса, состоящего из основания *1* и полки *2*, которые жестко связаны между собой четырьмя стержнями-стойками *3*. На основании *1* располагается многофункциональный электронный контроллер *4*. В гнездах полки *2* располагаются два внешне одинаковых сосуда, *5* и *6*. На лицевой панели полки, с внутренней ее стороны, укреплен блок “холодных спаев” *7*, связанный многожильным электрическим кабелем с контроллером *4*. Гнезда блока “холодных спаев” выходят на лицевую панель полки. Через них и блок «холодных спаев» к контроллеру *4* могут одновременно подключаться восемь различных термоэлектрических температурных датчиков *8*, каждый из которых выполнен в виде гибкого двухжильного электрического шнура (на схеме показан только один датчик). Это позволяет экспериментатору монтировать чувствительные элементы датчиков (свободные концы электрических шнуров) внутрь тепловой ячейки и исследуемого образца непосредственно на лабораторном столе, а затем переносить ячейку в соответствующий сосуд-термостат.

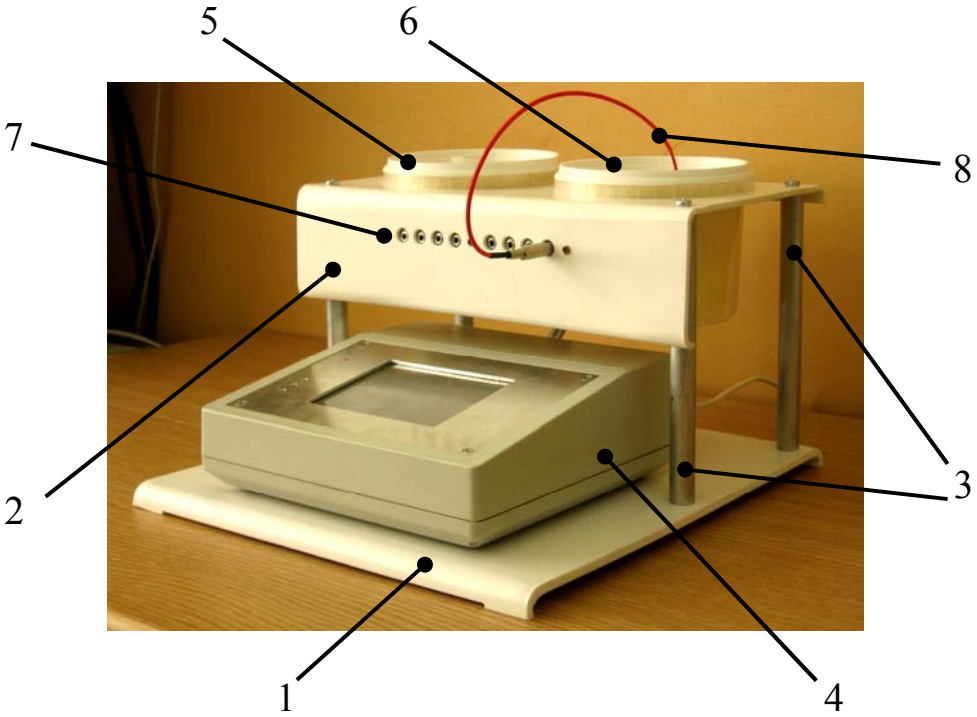


Рис. 1. Лабораторный стенд.

Оба сосуда являются съемными, конструктивно оформлены одинаково и выполняют в стенде функции пассивных термостатов. Каждый из них имеет съемную крышку, имеет внутри тонкостенный металлический стакан. Полость между стаканом и стенкой сосуда заполнена высокоэффективным теплоизоляционным материалом, защищающим стакан от теплообмена с окружающей средой. В одном сосуде внутри стакана обычно размещается массивный металлический цилиндр, играющий в опытах роль активной в те-

пловом отношении изотермической среды с комнатной температурой (~293 К). В этот сосуд можно также заливать горячую или даже кипящую воду (~373 К). В другом сосуде в качестве изотермической среды обычно используются наиболее распространенные хладоносители, в частности, кипящий жидкий азот (~77 К), “сухой лед”(~195 К) или смесь воды со льдом (~273 К). Следовательно, оба сосуда в совокупности позволяют исследовать тепловые процессы в широком интервале температур, от температуры кипящего азота до комнатной температуры, а при необходимости и до температуры кипящей воды.

Встроенный в стенд теплофизический контроллер (ТФК) предназначен для выполнения всех измерительных и других вспомогательных операций, сопровождающих процесс любого теплофизического исследования. Он разработан для регистрации слабых электрических сигналов, которые генерируются высокочувствительными локальными температурными датчиками (термопарами, микротермисторами и др.) и является многофункциональным электронным прибором, работающим по задаваемой оператором программе. Принципиальная электрическая (блочная) схема ТФК показана на рис. 2.

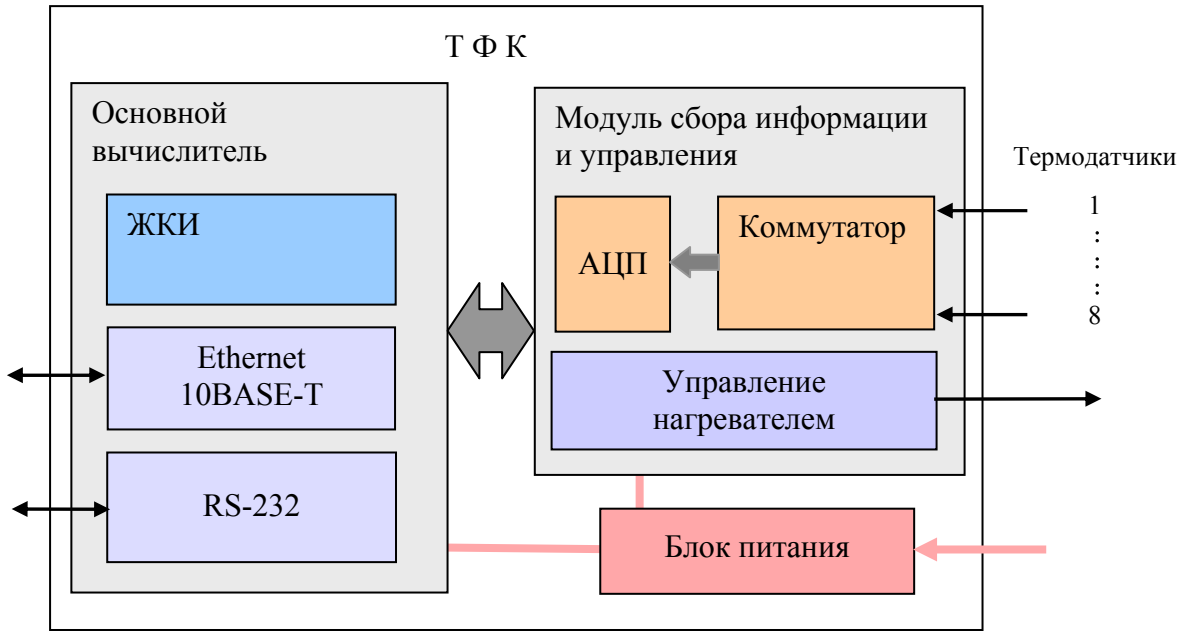


Рис. 2. Блок-схема контроллера.

В лабораторном стенде контроллер решает обширный комплекс разноплановых задач, в частности: – обеспечивает заданный оператором режим проведения опыта; – одновременно и дискретно регистрирует изменяющиеся во времени показания восьми разнородных электрических датчиков (четырех термопар, двух металлических термометров сопротивления, двух микротермисторов); – реализует запрограммированный оператором режим опроса показаний задействованных в опыте датчиков; – преобразует электрические сигналы датчиков в измеряемые ими физические параметры; – выводит на жидкокристаллический дисплей графики изменения показаний задействованных в работе датчиков (в милливольтах); – сохраняет в своей памяти экспериментальный массив, собранный в процессе одного или нескольких опытов; – передает экспериментальные данные опыта в базовый компьютер (по командам оператора); – обеспечивает обратную связь с базовым компьютером и подчиняется его командам; – при необходимости может управлять работой внешнего электрического нагревателя.

В контроллере использован 16-ти разрядный АЦП с дополнительным усилителем, что позволяет снижать порог чувствительности электрического сигнала датчиков до 10 мкВ, а по температуре до десятых и даже сотых долей кельвина. Временной интервал между замерами показаний температурных датчиков (шаг дискретности) может изменяться оператором в пределах от 0,1 секунды до нескольких минут.

Стенды оснащены набором тепловых ячеек. Ячейки являются основными функциональными узлами лабораторного стенда. В настоящее время проверено более десяти различных по назначению тепловых ячеек. Созданные ячейки предназначаются для проведения наиболее часто встречающихся теплофизических исследований. В каждой такой ячейке размещаются стандартные температурные датчики и сменные исследуемые образцы. На учебных лабораторных занятиях студент обычно получает в свое распоряжение ячейку в разобранном виде, самостоятельно собирает ее (по аналогии с детским конструктором), устанавливает в ней предусмотренные техническим заданием температурные датчики, выбирает для исследований необходимый набор образцов и проводит рекомендованные преподавателем опыты, руководствуясь методическими указаниями.

Если же лаборатория используется как научно-исследовательская, то режим работы в ней неизбежно оказывается иным, так как экспериментатор становится самостоятельным в своих действиях. В этом случае возможны два варианта организации исследований. Первый из них удается реализовать, если для проведения опытов оказывается пригодной какая-либо из имеющихся в стенде тепловых ячеек. В частности, среди набора имеющихся ячеек достаточной универсальностью обладают ячейки, предназначенные для градуировки температурных датчиков и изучения их тепловой инерционности. Сюда можно причислить и те ячейки, в которых исследуются процессы теплоотдачи в жидкостях или изучается теплоемкость или теплопроводность отдельных групп материалов.

Однако в большинстве случаев научные исследования в лаборатории приходится проводить в других, менее комфортных условиях. Лабораторные стенды оказываются полезными и в этой ситуации, благодаря универсальности созданного контроллера и использованных сосудов-термостатов. Возникающие при этом дополнительные проблемы чаще всего сводятся к необходимости создавать свою, индивидуальную тепловую ячейку и вписывать ее в имеющийся стенд.

Разработка и изготовление индивидуальной экспериментальной установки остается в настоящее время основной частью любой научно-исследовательской работы. Поэтому при проведении экспериментальных измерений исследователь почти всегда вынужден самостоятельно разрабатывать нужную ему тепловую ячейку и оснащать ее разнообразным вспомогательным оборудованием. Созданная лаборатория позволяет существенно упростить организацию и выполнение многих экспериментальных исследований в области низкотемпературной теплофизики.

В заключение уместно обратить внимание читателя на то, что для проведения исследований в созданной лаборатории удобно использовать далеко не все известные в литературе методы теплофизических измерений. Стенды приспособлены в основном для изучения теплофизических свойств и процессов в динамическом или регулярном тепловом режиме. Исследуемый образец в процессе опыта обычно монотонно охлаждается или нагревается, находясь внутри одного из сосудов-термостатов, и плавно изменяет в опыте свою температуру в интервале 90…350 К. Динамический режим нагрева-охлаждения образцов выбран, так как наиболее прост в реализации и обеспечивает высокую информативность, при малой длительности опыта. Подробное описание использованных в созданной лаборатории методов измерения теплофизических свойств можно найти в специальной литературе [1, 2].

Литература

1. Платунов Е.С. Физика низких температур: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2005. – 258 с.
2. КондратьевГ.М., Дульнев Г.Н., Платунов Е.С., Ярышев Н.А. Прикладная физика: Теплообмен в приборостроении. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2003. 560 с.

УДК 621.317.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Старков А. С.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

В связи с микро микроминитюаризацией и увеличением мощности электронных компонент проблема их охлаждения и термостатирования является одной из актуальных в современной электронике и электротехнике. Среди разнообразных альтернативных преобразователей тепла наибольший интерес исследователей и разработчиков во всём мире вызывают возможности использования магнито-и электрокалорического эффектов (МК и ЭКЭ) в твердотельных структурах [1,2]. Эти эффекты близки по своей природе – воздействие магнитного (в случае МКЭ) или электрического (в случае ЭКЭ) полей на твёрдое тело вызывает изменение его температуры. К недостаткам МК систем можно отнести дороговизну и значительные размеры источников магнитного поля, применение механики, большие токи, потребляемые элементами Пельтье. Основным преимуществом ЭКЭ (точнее, обратного к нему пироэлектрического эффекта) является возможность прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. В настоящее время многие лаборатории пытаются разработать охладитель, основанный на ЭКЭ, и для этого ведут поиск новых материалов с высокой диэлектрической проницательностью и сильной её зависимостью от температуры [3…7].

Основная формула ЭКЭ была выведена ещё в 1878, известным физиком У. Томсоном [8] и имеет вид

$$\rho C_E \, dT = -T \, \partial P / \partial T \, dE, \; \partial T = \gamma \, d e . \qquad (1)$$

Здесь T - температура, P -поляризация, E – напряжённость электрического поля, C_E – теплоёмкость при постоянной напряжённости, а γ – это ЭК коэффициент (ЭКК)

$$\gamma = -\frac{T}{C_E} \frac{\partial P}{\partial T}$$

из формулы (1) видно, что наибольшее изменение температуры будет в области, где максимален пирокоэффициент $\rho = \gamma P / \gamma T$. Для сегнетоэлектриков это температуры, близкие к температуре Кюри T_C, и в этой области применима теория фазовых переходов второго рода Ландау- Гинзбурга, в которой зависимость поляризации от напряжённости задаётся уравнением

$$E = aP + bP^3 ,$$

где $a = a_0 \left(T - T_c\right)$, a_0 -постоянная Кюри-Вейсса, b – коэффициент нелинейности. При описании фазовых переходов I рода, близких к переходам II рода, в (2) добавляют ещё одно слагаемое

$$E = aP + bP^3 + cP^5 \qquad (3)$$

В более широкой температурной области используют теорию среднего поля Вейса, которая приводит к зависимости

$$\frac{P}{P_\infty} = ctgq - \frac{1}{q}, \; q = \frac{pE_{ef}}{KT}, \; E_{ef} = E + fP \qquad (4)$$

где P_∞ -поляризация при насыщении, K- постоянная Больцмана, f -так называемый фактор внутреннего поля(для кубической кристаллической решётки $(f = 4\pi/3)$.Для модели Изинга [9] зависимость поляризаций и напряжённости описывается уравнением

$$\frac{P}{P_\infty} = thq\,. \tag{5}$$

Отметим, что при малых значениях напряжённости E модели Изинга (5) и Вейсса (4) переходят в модель Ландау- Гинзбурга (2).

Первые экспериментальные измерения ЭКЭ были проведены в 1930г. на сегнетовой соли [11]. Проведённые в последующие 70 лет исследования различных материалов позволили достичь изменения температуры при ЭКЭ $\Delta T = 2{,}3\ K$ [5]. Ситуация изменилась в 2006 г., когда группа учёных из Кембриджа сообщила о достижении ЭКЭ в 12 K на плёнке $Pb\ \ Zr_{0.95}\ \ Ti_{0.05}\ \ O_3$ толщиной 350 нм при приложении поля 480 кВ/см [6]. К настоящему времени наибольшая величина $\Delta T = 40K$ достигнута для плёнки из $(Pb_{0.88}La_{0.08})\,(Zr_{0.65}Ti_{0.35})0_3$ толщиной 450 нм при напряжении 1250 кВ/см [13].

Отметим несколько моментов, которые считаем важными для создания охлаждающей системы на ЭКЭ.

Первое. Основной задачей является организация термодинамического цикла. В адиабатических условиях итоговое изменение температуры при наложении и снятии электрического поля равно 0. Следовательно, нужно получить неадиабатические процессы (изотермический, с постоянной напряжённостью или поляризацией). Адиабатичность нарушается, например, если учесть теплообмен с окружающей средой и неоднородность распределения температуры в образце [11]. Для $(Ba, Sr)TiO_3$ (BST) после проведения 1000 циклов переключений система переходила в установившийся температурный режим, и в дальнейшем температура колебалась около своего среднего значения, меньшего исходного на 20 °К. Проведённые численные расчёты [11, 12] показали существенную зависимость итогового изменения температуры от частоты подаваемых электрических импульсов. Эксперименты по измерению температуры при периодическом изменении электрического поля были проведены Г. Вайсманом [3]. В первом цикле при приложении электрического поля температура образца увеличивалась на 0,043 К, при снятии – уменьшалась на 0,046 К, т. е. итоговое изменение температуры за цикл составляло 0,003 К.Качественно подобная зависимость температуры при периодическом приложении и снятии электрического поля предсказана в [4].

Второе. Использование многослойных систем позволяет существенно повысить величину ЭКЭ. Так, согласно [12] при частоте 1 Hz второй слой ЭК материала увеличивает ЭКЭ для DST керамики на 2,5 К. Помимо этого для многослойных систем можно использовать более высокие значения электрической напряжённости и они обладают большей теплоёмкостью.

Третье. Решающим фактором при организации термодинамического цикла является использование ключей. Классическая схема [2] и переключатели, основанные на MEMS (microelectromechanical systemy)приводят к существенному увеличению размеров охлаждающего элемента и, следовательно, к потере преимуществ ЭКЭ. На наш взгляд, более перспективным является использование в качестве ключей жидких кристаллов [13] или применение безключевых схем [11, 12].

Литература

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric effect and its Applications. New York: Institute of Physics Publishing, 2003. – 475 p.
2. Синявский Ю.В. Электрокалорические рефрижераторы – перспективная альтернатива современным низкотемературным установкам // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 6. С 5-12.
3. Wiseman G.G. Electrocaloric Effect in Potassium Dihydrogen Phosphate // IEEE Trans Electron Devices. 1969. № 6. P 590-593.
4. Lawless W.N. Specific heat and electrocaloric properties of $KTaO_3$ at low temperatures // Phys. Pev. B. 1977. Vol. 16, № 1. P 4 1. P 433-439.
5. Shebanovs L., Barmon K., Lawless W.N., Kalven A. Electrocaloric effect in some perovsrite Ferroelectric ceramics // Ferroelectrics, 202. Vol. 273. P. 2515-2520.
6. Mishenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.O. Giant electrocaloric effect in film Pb Zr0.95 Ti0.005 O3 // Science. 2006. Vol. 311. P 1270-1271.
7. Lu S.G., Rosic B., Zhang Q.M., et al Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocalorical effect // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. 162904.
8. Tompson W. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter // Phil. Magazin, Series 5. Vol. 5. Issue 28. 1878. P. 4-27.
9. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
10. Kobeko P., Kurtschatov J. Dielektrische Eegenschapten der Seignettosalzkristakke // Z. Phys. 1930. Vol. 66. № 3-4. P. 192-205.
11. Старков А.С., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В. др. Электрокалорический отклик сегнетоэлектрика на воздействие периодического электрического поля // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 7. С. 1422-1426.
12. Еськов А.В., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В. и др. Моделирование твердотельного охлаждения с электрокалорическими элементами // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 8. С. 1483-1486.
13. Epstein R.I., Malloy K.J. Electrocaloric devices based on thin-film heat switches // J. Apll. Phys. 2009. Vol. 106. 064509.

УДК 536

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ NETZSCH ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Ветрова Т.И., Пронькин Д.К.

Представительство ООО «Нетч-Герэтебау ГмбХ» (Германия)
Россия, г. Москва, ngb@netzsch.ru

В связи с развитием производства новых функциональных материалов и товаров на их основе все больше повышаются требования к свойствам. Возникает необходимость постоянного контроля качества, создания новых материалов с повышенной устойчивостью к неблагоприятным воздействиям внешних условий. Только комплексный учет всех факторов и условий позволит в будущем получить существенную экономическую выгоду. Речь идет об использовании нового высокотехнологичного оборудования для создания новых материалов с необходимыми техническими характеристиками, а также для оптимизации производственных процессов.

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени, при проведении температурной программы (ICTA, ASTM 473-85). Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов.

Одним из основных достоинств методов термического анализа является возможность с их помощью изучать на образцах малых размеров термодинамику и кинетику быстрых и медленных процессов, протекающих как в динамических, так и в статических условиях, получая при этом очень точные, представительные и воспроизводимые результаты.

Основными методами для определения теплофизических свойств материалов являются:

1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
2. Синхронный термический анализ (СТА)
3. Дилатометрия
4. Определение температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости

Измерение удельной теплоемкости с помощью Дифференциальной Сканирующей Калориметрии

Метод основывается на нагревании испытуемого образца с контролируемой скоростью нагревания в контролируемой атмосфере в интересуемом температурном диапазоне. Регистрируется разность тепловых потоков в образце и эталонном материале. Поскольку масса образца составляет миллиграммы, то важно, чтобы данный образец был гомогенным и представлял весь материал. Температурный диапазон должен быть таким, чтобы избежать возможные химические реакции или потери веса, которые исказили бы результаты измерений.

Этапы проведения измерений:

Измерение I, цикл с пустыми тиглями. Получение базовой линии (Рисунок 1).

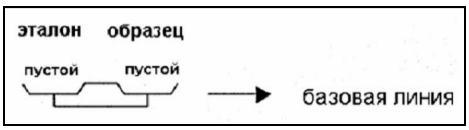


Рисунок № 1.

Измерение II, калибровочный цикл. Тигель эталона остается пустым. Вещество известной теплоемкости (чаще всего это образец сапфира) помещается в тигель образца. Выполняется измерение (Рисунок 2).

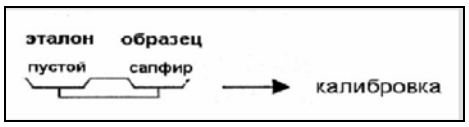


Рисунок № 2.

Измерение III, цикл с исследуемым образцом. Выполняется измерение исследуемого образца относительно эталона (пустой тигель) (Рисунок 3).

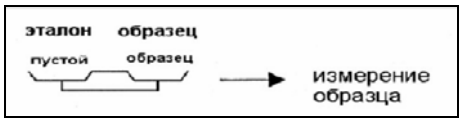


Рисунок № 3.

Таким образом, поскольку тепловые потоки исследуемого материала, калибровочного образца и базовой линии измерены, а теплоемкость калибровочного образца, его масса, а также масса исследуемого материала известны, то по известной формуле (Формула 1) определяется теплоемкость исследуемого материала.

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \frac{m^{cal}(\Phi_{speciman_run} - \Phi_{blunk_run})}{m^{sp}(\Phi_{calibration_run} - \Phi_{blank_run})}. \quad (1)$$

Рассмотрим пример определения теплоемкости образца полистирола (Рисунок 4).

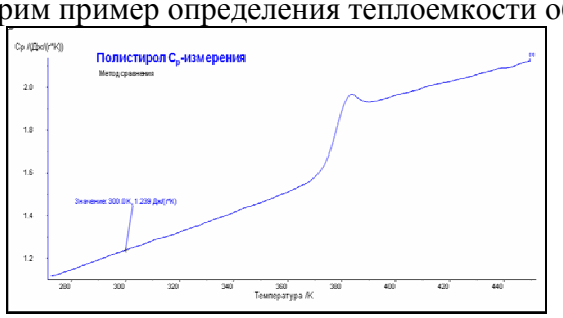


Рисунок № 4

Сравнение измеренных значений со значениями NIST (1.2319 Дж/g*K при 300 K) и с усредненным литературным значением (1.22323 Дж/г*K при 300 K). Отклонение от значений NIST при 300 K не больше 0.6% и от литературного значения - 1.3 %.

Температуропроводность и теплопроводность

Измерение температуропроводности методом лазерной вспышки является быстрым и точным методом для определения свойств и структурных изменений керамических материалов, металлов, полимеров, а также жидкостей и расплавов.

В экспериментах с полимерными композициями, заполненными углеродными нанотрубками, при помощи метода лазерной вспышки обнаружено ожидаемое увеличение температуро- и теплопроводности при комнатной температуре. Результаты показывают, что в полимерах содержащих углеродные нанотрубки, теплофизические свойства зависят от ориентации последних в матрице. Нанотрубки расположены под разными углами, но все параллельны одной плоскости, поэтому температуропроводность в плоскости в 10 раз выше (параллельно плоскости углеродных нанотрубок), чем через плоскость (перпенди-

кулярно всем углеродным нанотрубкам). Измерения, проведенные в соответствии со схемой, представлены на Рисунке 5.



Рисунок 5. Принцип измерения ЛФА в поперечном и перпендикулярном направлениях

Было установлено, что для полимерных композитов, например, для промышленных эпоксидных резин добавка 1 % по массе углеродных нанотрубок методом химического осаждения из паровой фазы увеличивает теплопроводность на 70 % при 40 К и на 125 % при комнатной температуре.

Внедрение наночастиц в полимерную матрицу дает широкие возможности для контроля механических и теплофизических свойств полимеров для дальнейшего применения. Влияние углеродных нанотрубок на теплопроводность обнаружено при помощи метода лазерной вспышки. Образцы полипропилена с различным содержанием углеродных нанотрубок (диаметр 12,7 мм, толщина 1 мм) измерялись от комнатной температуры до 150 °C.

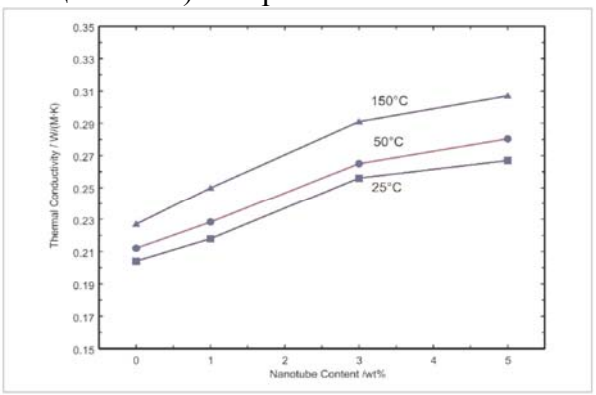


Рисунок 6. Зависимость теплопроводности модифицированного полипропилена с различным содержанием углеродных нанотрубок от содержания углеродных нанотрубок

На рисунке 6 показана зависимость теплопроводности модифицированного полипропилена от содержания углеродных нанотрубок. Теплопроводность увеличивается, как и ожидается, для образцов с аморфной и частично кристаллической структурой. Значительные различия значений теплопроводности установлены в зависимости от содержания углеродных нанотрубок. До 3 % по массе, небольшое увеличение содержания углеродных нанотрубок приводит с значительному увеличению теплопроводности. При повышении концентрации углеродных нанотрубок выше 3 % по массе, эта зависимость снижается.

При измерениях от комнатной температуры до 200 °C в различных направлениях (в продольном и поперечном) образца PEEK с 14 %-м содержанием углеродных нанотрубок наблюдается значительное влияние ориентации углеродных нанотрубок в полимерной матрице, что приводит к изменению температуропроводности более чем на 40 % (Рисунок 7).

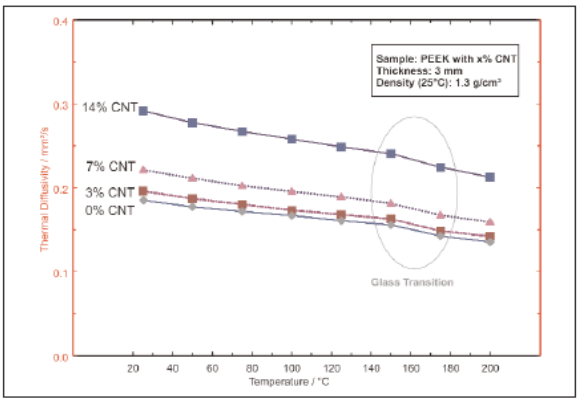


Рисунок 7. Температуропроводности образца PEEK от температуры

Температуропроводность образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок уменьшается при понижении температуры, а между температурами 150 °C и 170 °C наблюдается ступенька перехода стеклования аморфной области в частично кристаллическую полимерную матрицу.

Теплопроводность значительно изменяется при увеличение содержания углеродных нанотрубок (Рисунок 8).

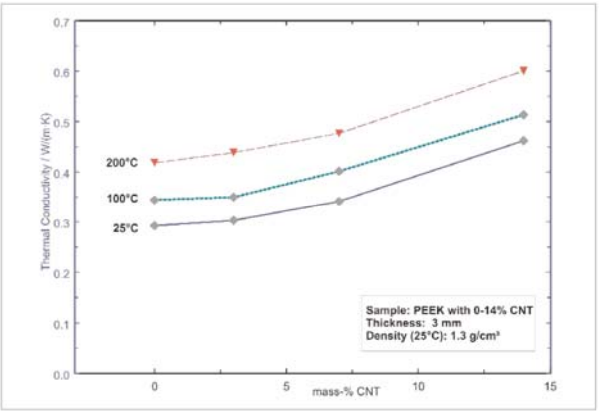


Рисунок 8. Зависимость теплопроводности PEEK с различным содержанием углеродных нанотрубок от содержания углеродных нанотрубок

Было установлено, что при содержании углеродных нанотрубок выше 5 % по массе наблюдается значительное увеличение коэффициента теплопроводности. Измерения проводились при температурах 25 °C, 100 °C и 200 °C.

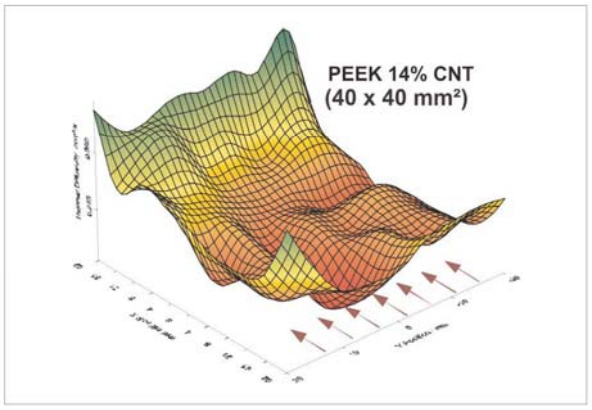


Рисунок 9. Измерения PEEK с содержанием углеродных нанотрубок 14% с помощью специальной шаговой сканирующей системы LFA 447 –MTX

Как видно на Рисунке 9, значения температуропроводности увеличиваются в направлении красных стрелок и в площади угла. Это происходит из-за негомогенного распределения или влияния ориентации углеродных нанотрубок в полимерной матрице.

Таким образом, методы термического анализа и определения теплофизических свойств предоставляют разнообразную информацию о свойствах, являются быстрыми и точными методами. Особенно определение теплофизических свойств позволяет, например, понять влияние ориентации углеродных нанотрубок при использовании их для улучшения теплопроводности.

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

УДК 536.08-539.4; 621.9

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ

Лепешкин А. Р.

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”
Россия, г. Москва

Предложена методика определения теплофизических характеристик материалов в поле действия центробежных ускорений и сил. Разработано устройство для определения указанных характеристик на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры. Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводника в поле действия центробежных ускорений и сил. По полученным результатам представлены оценки температуропроводности и теплопроводности теплопроводника.

Введение

Тепловые расчеты ГТД обычно плохо подтверждаются экспериментальными исследованиями. При расчетах температурного состояния деталей ротора турбины используют коэффициенты теплопроводности материала лопаток и дисков, которые были получены в стационарных условиях земного тяготения. Принято считать, что действие центробежных сил и ускорений не вызывают изменения коэффициентов теплопроводности материала. Однако простые эксперименты, проведенные авторами, показывают, что это априорное утверждение неверно.

Лопатки турбин работают при центробежных ускорениях 40000...60000 м/с^2 (4000…6000 g) и изменение температуропроводности материала в этих условиях можно ожидать существенным. Вероятно, неучет этого обстоятельства приводит к различию температурных полей лопаток турбин прогнозируемых расчетом и наблюдаемых в эксперименте. Кроме ускорений на роторные детали действует растягивающая центробежная сила [2].

Влияние сжимающих сил на теплопроводность, например, соединения GaSb ранее исследовалось сотрудниками института физики Даг. НЦ РАН [1]. На этих соединениях при повышении давления до 250...350 МПа теплопроводность повышалась на 15...20 %. Исследований температуропроводности материалов при растяжении ранее не проводилось.

Методика и результаты исследований

Целью первого эксперимента была проверка утверждения, что тепло в поле тяготения земли распространяется во все стороны одинаково. В качестве образца использовался копелевый провод ∅1,2 мм. На его концах были приварены термопары ТП1 и ТП3 ∅ 0,2мм, а в средней части намотан нагреватель, под которым была приварена ТП2. Вся конструкция была теплоизолирована тремя слоями стеклонити и закреплена на пластине из стеклотекстолита (рис. 1).



Рис.1. Конструктивная схема измерения температуропроводности проводника в поле земного тяготения

Верхняя и нижняя ветви проводника размещались вверх и вниз под углом 45˚ к горизонту для предупреждения их подогрева воздухом, возможно поднимающимся от теплоизолированного нагревателя. Кроме того, дополнительно, были проведены исследования в вакуумной камере. Контроль за температурным состоянием теплопроводника производился измерительной системой на базе компьютера Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания нагревателя использовался стабилизированный источник Б5-47. Измерения температуры верхнего и нижнего концов теплопроводника производились в двух позициях. В первой термопара №1 (ТП1) находилась выше горизонтали, а во второй – ниже горизонтали (рис. 1). Результаты измерений температуры через 500 с работы нагревателя представлены в табл. 1.

Таблица № 1

Время разогрева τ, с		Показания термопар, ˚С.			
		$T_{ТП1}$	$T_{ТП2}$	$T_{ТП3}$	$\Delta T=T_{ТП1}-T_{ТП3}$
$\tau_н=0$		22,5	22,5	22,5	0
на воздухе, Р=1 ата					
$\tau_н=500$	1 позиция	27,3	205	26,1	1,2
	2 позиция	26,0	205	27,4	-1,4
в вакууме, Р=0,03ата					
$\tau_н=500$	1 позиция	27,5	220	26,2	1,3
	2 позиция	26,2	220	27,7	-1,5

Теплопроводник, находящийся вверху всегда нагревался до большей температуры. При расположении проводников в горизонтальной плоскости, термопары ТП1 и ТП3 показывали одинаковую температуру.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что тепло в поле земного тяготения распространяется вверх и вниз неодинаково. Тепловые процессы вероятно связаны с некоей массой теплоносителя, проявляющей себя при действии ускорения земного тяготения, величина которого ($g = 9{,}81$ м/с^2) невелика.

Далее исследовалась температуропроводность материала в поле действия центробежных растягивающих сил и ускорений при испытаниях на разгонном стенде (рис. 2). Разработанная методика [3] исследований предусматривала закрепление на полотне мо-

дельного диска теплоизолированного проводника из копелевого провода с диаметром 0,5 мм с электронагревателем длиной 10 мм (рис. 3). На концах теплопроводника привaривались термопары. Теплоизолированный объект закреплялся на полотне диска фольгой, привариваемой точечной сваркой.

Испытания проводились в вакуумной камере на разгонном стенде, оснащенном автоматической системой управления частотой вращения электропривода и циклическим нагружением. Контроль за температурным состоянием теплопроводника, размещенного на вращающемся диске с нагревателем, производился компьютерной системой, оснащенной крейтом и измерительными платами. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник Б5-47.

Провода питания нагревателя и термопары присоединялись к ртутному токосъемнику. После вакуумирования камеры без включения привода подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение 300...360 секунд 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.

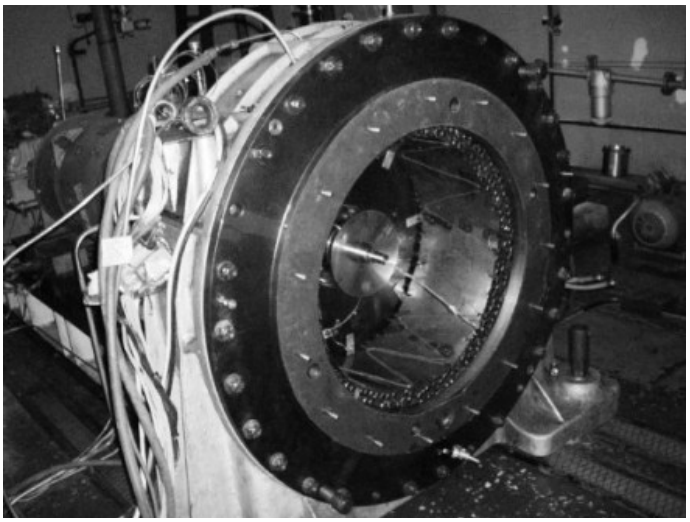


Рис. 2. Разгонный стенд с диском, установленным в вакуумной камере

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. Далее вновь выключался нагреватель, камера развакуумировалась, объект охлаждался до исходной температуры и испытания продолжались на частоте вращения диска 5000 об/мин.

Результаты исследований представлены на рис. 3÷5. На рис. 4 и 5 на оси абсцисс указано время нагрева τ, а на оси ординат справа нанесена температура нагревателя $t_{1н}$. Слева на оси ординат показана температура t_2 (рис. 4) и скорость нагрева V_2 (рис. 5) на конце теплопроводника.

Температура нагревателя в течение 30 с достигала 200 °С, после чего темп ее роста значительно снижался. На конце теплопроводника при n = 0 об/мин (базовый эксперимент) скорость нагрева до 60 с (до прихода основного фронта тепла от нагревателя) был весьма незначительный ≈ 0,01 °С/с. Затем скорость нагрева увеличилась до

0,020…0,04 К/с за 30 с и держалась довольно стабильно до 270 с, после чего скорость нагрева замедлилась.

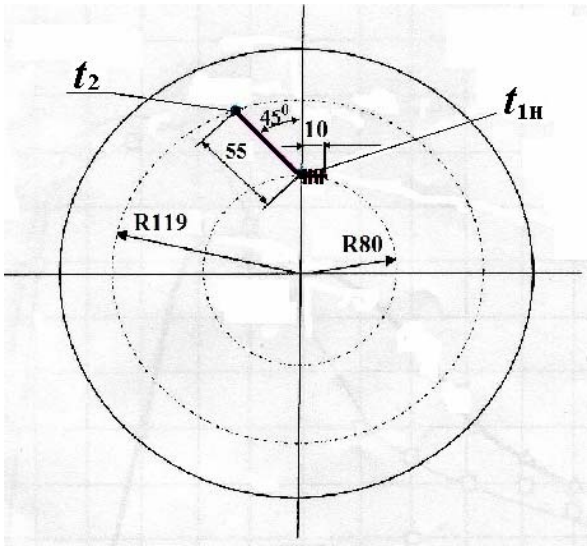


Рис. 3. Схема установки теплопроводника и электронагревателя на диске

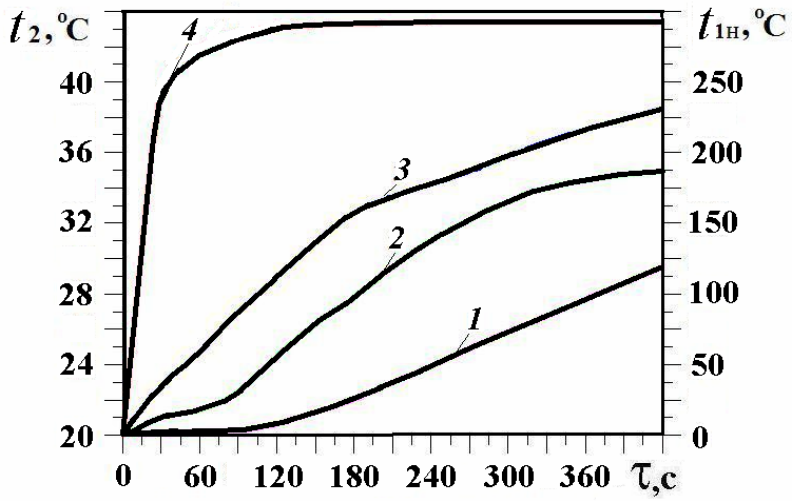


Рис. 4. Температура t_2 на конце теплопроводника при разных частотах вращения: *1* – 0 об/мин (0 м/с), *2* – 2500 об/мин (25 м/с), *3* – 5000 об/мин (50 м/с), *4* – температура электронагревателя

На частоте вращения 2500 об/мин скорость нагрева значительно возросла. Скорость нагрева с 60 до 120 с увеличилась от 0,02 до 0,06 °С/с, т.е. скорость нагрева в среднем возросла, более, чем в 2 раза. На частоте вращения 5000 об/мин (при окружной скорости ≈ 50 м/с) скорость нагрева увеличилась до 0,07 °С/с за 30 с, т.е. скорость нагрева по сравнению с базовыми условиями увеличилась в среднем в 3 раза.

В наблюдаемом эффекте присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. На основе данных о влиянии сжатия [1] вторая составляющая равна, примерно, 10-20 %, а остальная часть 200...280 % вероятно связана с влиянием ускорения. Отсюда следует, что в теплообмене участвует некая масса (масса частиц - свободных электронов, парных электронов и др. с учетом их концентрации) под воздействием инерционных сил (центробежных ускорений). Влияние ее на теплопередачу весьма велико и указанный рост температуропроводности связан с увеличением электронной проводимости в металле. Влияние ускорения

(торможения) нагретого потока газа и жидкости также оказывает влияние на их теплоотдачу и теплообмен с твердыми телами. Например, в работе [4] в канале (трубе) при прохождении потока газа через нагретую проволочку тепловой след увеличился в 2,8 раза по сравнению с расчетом по классической теории.

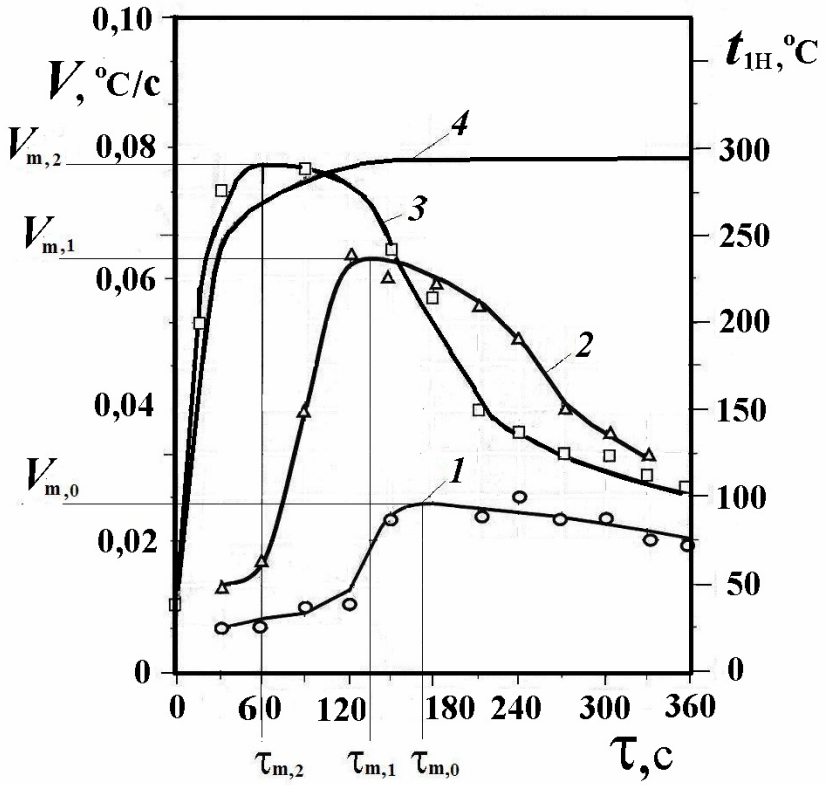


Рис. 5. Скорость нагрева V_2 на конце теплопроводника в зависимости от времени τ нагрева при разных частотах вращения: *1* – 0 об/мин (0 м/с), *2* – 2500 об/мин (25 м/с), *3* – 5000 об/мин (50 м/с), *4* – температура электронагревателя

На основе кривых 1÷3 рис. 5 определяем максимумы $V\text{m}_{,0}$ = 0,077, $V\text{m}_{,1}$ = 0,19 и $V\text{m}_{,2}$ = 0,23 °C/c при окружных скоростях вращения 0, 25 м/с и 50 м/с и коэффициенты c_1 = 2,46 и c_2 = 2,98 по формуле $c_i(\upsilon_i) = V\text{m}_i(\upsilon_i)/V\text{m}_0(\upsilon_0)$, где $V\text{m}_i(\upsilon_i)$ и $V\text{m}_0(\upsilon_0)$ – максимальные значения скорости нагрева при окружной скорости (υ_i) и в статическом состоянии (υ_0) соответственно. В результате на рис. 6 получаем зависимость $c(\upsilon)$, по которой можно определить коэффициенты c, соответствующие скорости υ.

Температуропроводность материала (копеля) в поле действия центробежных ускорений и сил при скорости вращения 25 м/с составляет

$$a_1 = a_0 \cdot c_1 = 5{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}46 = 13{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с},$$

где $a_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-6}$ м^2/с - температуропроводность материала при υ_0=0.

Теплопроводность материала (копеля) в поле действия центробежных сил при скорости вращения 25 м/с составляет

$$k_1 = k_0 \cdot c_1 = 24 \cdot 2{,}46 = 59 \text{ Вт/(м·К)},$$

где k_0 = 24 Вт/(м·К) - теплопроводность материала при υ_0,

Анализ кривых (рис. 4, 5 и 6) показывает, что центробежные ускорения и силы значительно влияют на температуропроводность (теплопроводность) материала теплопроводника.

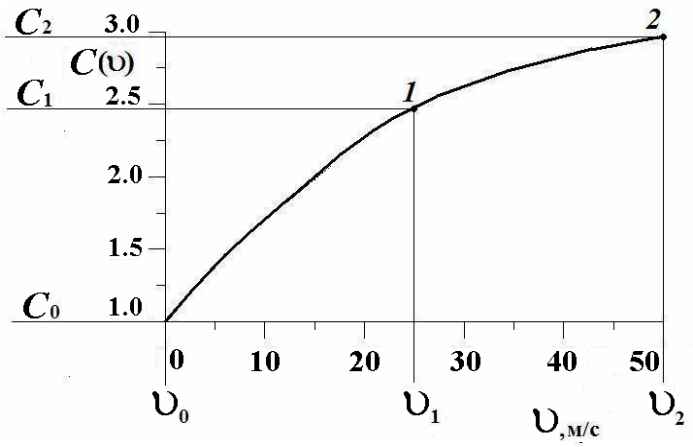


Рис. 6. Эмпирический коэффициент *C* в зависимости от скорости вращения υ: *1* – 25 м/с, *2* – 50 м/с.

Выводы

Предложена методика определения теплофизических характеристик материалов в поле действия центробежных ускорений и сил. Разработано устройство для определения указанных характеристик на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры.

Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводника в поле действия центробежных ускорений и сил. По полученным результатам представлены оценки температуропроводности теплопроводника.

Применение разработанной методики обеспечивает оперативное получение данных о теплофизических свойствах материалов деталей в условиях воздействия центробежных ускорений и сил, соответствующих эксплуатационным с минимальными затратами.

Это позволяет проводить исследования теплофизических характеристик материалов деталей и с использованием полученных характеристик более точно определять тепловое и термонапряженное состояние роторных деталей (дисков, лопаток, покрытий и др.), работающих в поле центробежных сил в авиадвигателестроении, энергетике и других отраслях машиностроения.

Литература

1. 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.

2. Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г. Оценка целесообразности использования теплофизических свойств, полученных в стационарных условиях, при расчетах теплового состояния деталей в поле действия центробежных сил // Применение ИПИ-технологий в производстве: Труды VII Всероссийской научно-практической конференции. 12-13 ноября 2009 г. – М.: МАТИ, 2009. – С. 59-61.

3. Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г. Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил // Заявка № 2009145656 от 10.12.2009 на изобретение.

4. Иванов Ю.А., Крашенинников С.Ю. К вопросу об определении характеристик турбулентности с помощью диффузионных измерений // Механика жидкости и газа. 1970. № 3. – С. 90-96.

УДК 536.08-539.4

АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВИЗИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВЧ НАГРЕВЕ ЛОПАТОК ГАЗОВЫХ ТУРБИН С УЧЕТОМ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЗП В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Лепешкин А. Р., Бычков Н. Г.

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”
Россия, г. Москва

Разработана расчетно-экспериментальная методика испытаний лопаток турбин ГТД и моделей жаровых труб камер сгорания ГТД с керамическими теплозащитными покрытиями на термическую усталость с использованием высокочастотного (ВЧ) индукционного нагрева. Внедрена автоматизация теплофизических измерений с использованием тепловизионной системы при ВЧ нагреве лопаток газовых турбин с учетом теплофизических свойств ТЗП в условиях термоциклических испытаний

Приведены результаты исследований нестационарного теплового состояния и термоусталостных испытаний рабочих лопаток и моделей жаровых труб с керамическими теплозащитными покрытиями.

Введение

Для обеспечения работоспособности высокоэффективных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и установок (ГТУ) новых поколений необходимо совершенствование систем охлаждения, создание новых жаропрочных материалов, а также улучшение защиты деталей высокотемпературного тракта ГТД с помощью теплозащитных и жаростойких покрытий [1-3, 5-8, 10].

Совершенствование системы внутреннего теплоотвода превращает детали в теплообменники и сопровождается ростом термонапряженности и снижением термоциклической ресурса. Широко используемые в настоящее время жаропрочные материалы на никелевой основе обычно работают в ГТД на предельно допустимых температурах. Повышение температуры газа можно допустить только в случае принятия мер по ограничению тепловых потоков через стенку детали. Существенного снижения тепловых потоков от газа к стенке основного материала детали можно добиться либо хорошо организованным заградительным охлаждением без эжектирования, либо нанесением на поверхность самых нагреваемых участков детали теплозащитных покрытий (ТЗП). В последние годы активизировались работы по внедрению керамических ТЗП на деталях высокотемпературного газового тракта ГТД.

Наиболее эффективная защита материала детали от теплового потока с помощью ТЗП происходит в случае использования керамических покрытий на основе диоксида циркония ZrO_2 [1,2]. Однако весьма проблематичны вопросы термоциклической долговечности, поскольку сопротивление разрушению этих покрытий при растяжении очень низкое, а при термоциклировании обычно возникают знакопеременные термоциклические нагрузки.

Эффективность теплозащиты покрытий и их сопротивление термической усталости зависит не только от теплофизических свойств, но и от технологии нанесения покрытия.

Среди множества технологий нанесения покрытий лучшую теплозащиту при высоком сопротивлении термической усталости обеспечивает электроннолучевой метод.

Постановка задачи исследования

В настоящее время для исследования циклической долговечности ТЗП в процессе их разработки применяется радиационный нагрев с малой скоростью (менее 20 К/с), что не соответствует реальным рабочим условиям. При таких малых скоростях нагрева термические напряжения практически отсутствуют, а основным повреждающим фактором является окисление подслоя, ведущее к сколу покрытия. Фактически эти испытания представляют собой испытания на жаростойкость при изменяющихся температурах.

В реальных условиях скорость изменения температуры детали составляет 100÷200 К/с. При этом возникают циклические термические напряжения и деформации основного материала, сопровождаемые знакопеременными нагрузками. Результаты испытаний деталей с ТЗП на термоусталость могут значительно отличаться от результатов испытаний на циклическую жаростойкость, полученных разработчиками при малой скорости изменения температуры. Поэтому при создании ТЗП необходимо проводить исследования его термостойкости в паре с защищаемым материалом в условиях высокой скорости нагрева и охлаждения. Испытания в газодинамическом потоке дороги и длительны. Существенно дешевле и оперативнее использовать высокочастотный индукционный нагрев [3,4, 9].

Процесс высокочастотного нагрева включает не только индукционный нагрев токопроводящих материалов, но и диэлектрический нагрев диэлектриков, к которым относятся и керамические материалы. Динамика нагрева покрытия и основного материала зависит от электрофизических и теплофизических свойств материала, его объема, условий охлаждения, интенсивности нагрева объекта, диэлектрических свойств керамического покрытия и частоты тока, на которой производится нагрев. Расчетное моделирование условий нагрева детали с керамическим ТЗП проработано недостаточно по сравнению с тепловыми расчетами деталей работающих в газодинамическом потоке.

Более достоверные результаты о температурном состоянии деталей с керамическим ТЗП при нагреве их в высокочастотном электромагнитном поле и об их термостойкости могут быть получены после экспериментальных исследований. Для создания задела, необходимого для разработки расчетных методов определения термонапряженного состояния деталей с ТЗП при их нагреве в высокочастотном электромагнитном поле и для экспериментальной оценки термоциклической долговечности деталей с ТЗП, в данной работе поставлена задача по разработке методики испытаний лопаток и моделей других деталей с ТЗП на основе двуокиси циркония с автоматизацией теплофизических измерений на основе тепловизионной системы.

Цель испытаний – проведение экспериментальных исследований и теплофизических измерений по определению температурного состояния лопаток и моделей с ТЗП из диоксида циркония при высокочастотном индукционном нагреве и сравнение термоциклической долговечности деталей с теплозащитным покрытием и без него.

Методика и результаты исследований

Термоциклические испытания лопаток с ТЗП и моделей охлаждаемых деталей проводились при индукционном высокочастотном нагреве объекта на частоте 440 кГц по разработанной методике на установке [4] с высокочастотным ламповым генератором ВЧГ-10/0,44.

Для проведения сравнительных термоциклических испытаний рабочая поверхность моделей жаровых труб из листового жаропрочного сплава толщиной 1,0 мм с предварительно проделанными перфорационными отверстиями подвергалась пескоструйной обработке электрокорундом и последующему нанесению двух вариантов керамического теплозащитного покрытия (ТЗП) с наличием промежуточного жаростойкого соединительного

слоя и без него [5]. Теплозащитный эффект от керамического ТЗП составляет 100÷150 °С для условий эксплуатации.

На рис. 1 показан фрагмент модели охлаждаемой детали (модель жаровой трубы с ТЗП), установленный внутри индуктора, подключенного к электрошинам ВЧГ4-10/0,44. Внутрь образца подается воздух с заданным расходом и давлением. Такая схема обеспечивает возможность воспроизведения на модели эксплуатационных полей температур и термических напряжений и экспериментального определения термоциклической долговечности моделей секции жаровой трубы с различными вариантами теплозащитных покрытий и без них. Расход охлаждающего воздуха контролировался с помощью расходомера и составлял 12 г/с. Управление температурой осуществлялось с помощью хромель-алюмелевой (ХА) термопары диаметром 0,2 мм. Теплофизические измерения температурного состояния поверхности ТЗП на рабочем участке регистрировались тепловизором фирмы “Agema”.

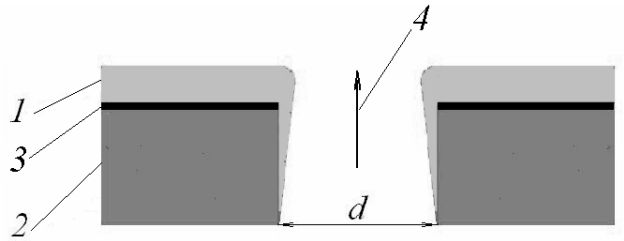


Рис. 1. Схема фрагмента охлаждаемой детали с теплозащитным покрытием:
1 – керамическое покрытие, *2* – металл изделия, *3* – жаростойкий металлический слой, *4* – направление потока охлаждающего воздуха в отверстии, *d* – диаметр отверстия

Термоциклические испытания лопаток и моделей с теплозащитными керамическими покрытиями при использовании высокочастотного индукционного нагрева позволили снизить длительность испытаний и их затрат и получить экспериментальную оценку долговечности керамических покрытий с учетом их нестационарного теплового и термонапряженного состояний.

Расчетные исследования уточняют тепловое и термонапряженное состояния теплозащитных керамических покрытий на охлаждаемых лопатках и моделях при высокочастотном индукционном нагреве.

Исходными данными в проведенных расчетах являлись электрофизические, теплофизические и прочностные свойства керамических покрытий и материала охлаждаемых деталей, характеристики стендовых режимов нагрева и охлаждения и параметры испытательного термоцикла.

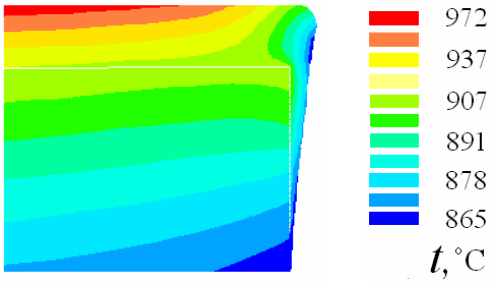
Расчеты с использованием метода конечных элементов в системе ANSYS (версия 7.0) позволили с учетом распределения теплового потока от индуктора между покрытием из диоксида циркония и металлом охлаждающего изделия при частоте индукционного тока 440 кГц исследовать нестационарное тепловое состояние покрытия и охлаждаемого изделия с учетом параметров испытательного термоцикла.

В математическом моделировании теплового состояния керамических покрытий учитывалась специфика электрофизических свойств диоксида циркония. В частности, с ростом температуры диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и электропроводность увеличиваются. В целом керамическое покрытие в испытательном термоцикле нагревалось как за счет теплопередачи от металла детали, так и за счет диэлектрического нагрева.

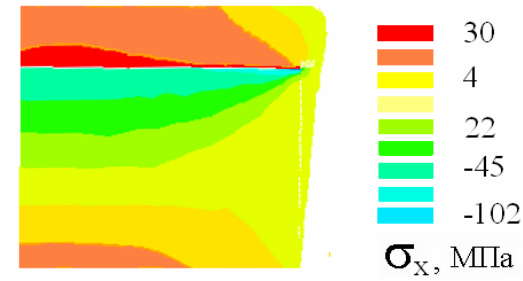
Из проведенных расчетов нестационарного теплового и термонапряженного состояний моделей охлаждаемых деталей с теплозащитными керамическими покрытиями следует (рис. 2), что в конце нагрева температура наружной поверхности керамического покрытия выше температуры металла и по толщине керамического покрытия возникают перепады температуры. Перепады температуры зависят от коэффициента теплопроводно-

сти и толщины покрытия с учетом потерь тепла на поверхности покрытия в окружающую среду. В расчете потерь тепла учитывался конвективный теплообмен и теплообмен излучением с учетом максимальной экспериментальной температуры неохлаждаемых пластин индуктора 300 °С в конце нагрева в первой части термоцикла.

При частоте 440 кГц расчетное распределение высокочастотной электромагнитной энергии на образце из сплава на никелевой основе с ТЗП из диоксида циркония, с учетом соотношений разогреваемых масс основного материала из жаропрочного сплава и покрытия, а так же их электро– и теплофизических свойств и условий охлаждения, составляет для металла и покрытия примерно 80 % (ВЧ–энергия выделяется в металле образца) и 20 % (ВЧ–энергия выделяется в керамическом покрытии из диоксида циркония).



а)



б)

Рис. 2. Расчетные распределения теплового (а) и термонапряженного (б) состояний фрагмента детали с покрытием в области охлаждающего отверстия в конце нагрева

По результатам конечно-элементных расчетов в этих условиях при скорости нагрева 100 К/с была получена на наружной поверхности модели детали с ТЗП, контактирующей с окружающей средой, температура примерно на 60÷80 °С выше, чем на границе перехода металл–ТЗП, т.е. имитируется температурное состояние изделия в эксплуатации. При этом на поверхности металла наблюдались сжимающие термонапряжения 100 МПа и растягивающие термонапряжения 30÷35 МПа со стороны керамического ТЗП.

Для экспериментальной проверки этого теплового состояния проводилось бесконтактное измерение температуры поверхности модели с теплозащитным покрытием на основе ZrO_2 с помощью тепловизора Agema 782 SW, работающего в спектральном диапазоне 3…5,6 мкм. Предварительно при нагреве модели в электропечи были получены опытные данные о степени черноты образца с ТЗП и без него, которые представлены на рис. 3 и использовались для тепловизионных измерений.

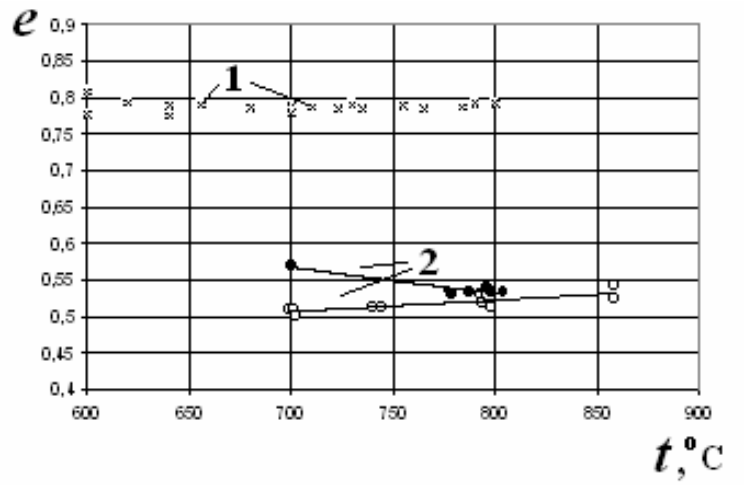


Рис. 3. Значения степени черноты детали с ТЗП и без него:
1 – жаропрочный сплав, *2* – покрытие

Значения степени черноты для образца с покрытием при температурах примерно 850÷900 °С, близких к пиковым в цикле, равны примерно 0,55; а для детали из жаропрочного сплава без покрытия, их величина составляет примерно 0,8 (рис. 3).

При исследованиях температурного состояния детали с покрытием в течение термоцикла оптическая доступность объекта обеспечивалась небольшим отверстием, просверленным в индукторе, через которое сканировался участок поверхности (рис. 4) для автоматизации теплофизических измерений.

Регистрации термоизображений при циклических испытаниях производилась на компьютере с частотой 3÷5 кадров в секунду. Для оцифровки аналогового сигнала тепловизора использовалась плата АЦП фирмы L-card модель L-783. Записывался полный цикл (от начала разогрева образца до остывания), но в обработке использовались кадры вблизи пикового значения температуры. На рис. 5 приведено термоизображение части детали с ТЗП при высокочастотном нагреве в момент максимальной температуры.

При обеспечении эксплуатационной температуры поверхности металла и воспроизведении эксплуатационного перепада температуры по толщине стенки охлаждаемой детали в указанных стендовых условиях воспроизводятся термонапряжения в соединении металла с керамикой, близкие к эксплуатационным.

В момент реализации пиковой температуры (рис. 5) показание контрольной термопары на детали (расположенной в поле зрения тепловизора по нижней кромке термоизображения) примерно на 60÷70 °С ниже, чем температура наружного слоя покрытия (вблизи термопары).

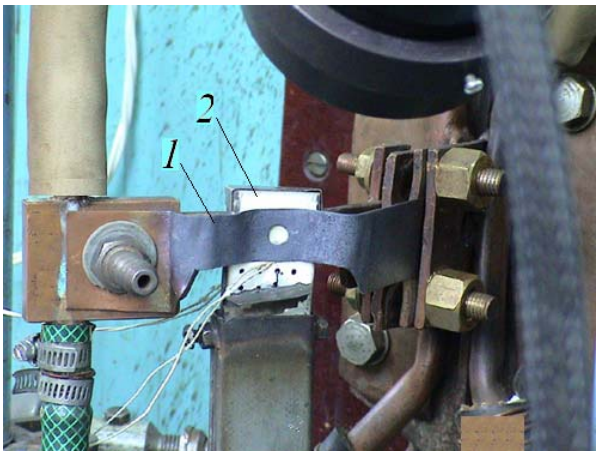


Рис. 4. Испытания охлаждаемой детали с керамическим ТЗП:
1 – индуктор, *2* – деталь

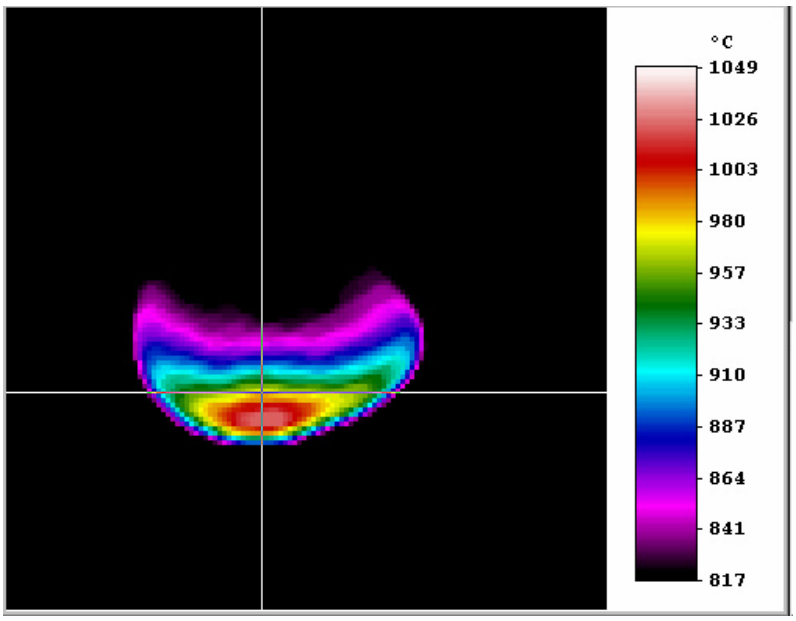


Рис. 5. Термограмма участка керамического покрытия детали

Температура ТЗП и подслоя регистрировались тепловизором одновременно. Выполненные экспериментальные исследования и измерения температуры детали с ТЗП с помощью тепловизора при термоциклировании подтвердили расчетную величину перепада температуры по толщине покрытия.

Таким образом, результаты подтвердили возможность моделирования в лабораторных условиях на установке с высокочастотным нагревом термонапряженного состояния деталей горячей части газового тракта ГТД (камер сгорания, лопаток турбины и т.д.), наблюдаемого при омывании их высокотемпературным газовым потоком в условиях эксплуатации.

Варьируя расход воздуха, подаваемого для охлаждения, мощность ВЧГ и толщину стенки, можно изменять температурный перепад на керамическом покрытии в широких пределах.

Результаты испытаний на термоусталость рабочих лопаток турбин ГТД при термоциклировании по режиму Tmin↔Tmax 350 ↔ (900–1000) °С показали, что термоциклическая долговечность лопаток с керамическим ТЗП, нанесенного по электронно-лучевому методу, возросла в среднем в 3,4 раза по сравнению с лопатками из жаропрочного никелевого сплава без покрытия.

Результаты испытаний на термоусталость моделей жаровых труб при термоциклировании по режиму Tmin↔Tmax 350 ↔ 900 °С показали, что термоциклическая долговечность моделей с трехслойным покрытием толщиной h = 320÷520 мкм термоциклическая долговечность возросла приблизительно в 2,7 раза по сравнению с моделями без покрытия.

Выводы

Разработана расчетно-экспериментальная методика испытаний лопаток турбин ГТД и моделей жаровых труб камер сгорания ГТД с керамическими теплозащитными покрытиями на термическую усталость с использованием высокочастотного (ВЧ) индукционного нагрева. Внедрена автоматизация теплофизических измерений с использованием тепловизионной системы при ВЧ нагреве лопаток газовых турбин с учетом теплофизических свойств ТЗП в условиях термоциклических испытаний. Приведены результаты исследований нестационарного теплового состояния и термоусталостных испытаний рабочих лопаток и моделей жаровых труб с керамическими теплозащитными покрытиями.

Проведенные исследования подтвердили возможности воспроизведения при высокочастотном индукционном нагреве температурного и термонапряженного состояний рабочих лопаток с ТЗП, соответствующего условиям эксплуатации. Испытания рабочих лопаток турбин ГТД и моделей жаровых труб с теплозащитными керамическими покрытиями на термическую усталость с использованием индукционного нагрева позволили быстро и экономично получить экспериментальную оценку их долговечности. Направлением дальнейших исследований являются: сравнение результатов оценки термоциклической долговечности охлаждаемых деталей при газовом и высокочастотном индукционном нагреве.

Разработанную методику испытаний можно применять для оценки термоциклической долговечности изделий с ТЗП в различных отраслях машиностроения.

Список литературы

1. Абраимов Н. В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. М., “Машиностроение“. 1993. 336 с.

2. Тамарин Ю. А., Качанов Е. Б., Жерздев С. В. Теплофизические свойства конденсированного керамического слоя ZrO_2-M_xO_y электроннолучевых теплозащитных покрытий // Авиационная промышленость. 1999. №3. – С. 33–37.

3. Патент. № 2259548 Россия. Способ испытаний деталей с теплозащитным покрытием на долговечность. ЦИАМ / Н.Г. Бычков, А.Р. Лепешкин, А.В. Першин. Бюл. № 24. 2005.

4. Установка для испытаний лопаток турбомашин на термомеханическую усталость. ЦИАМ / Н.Г. Бычков, А.Р Лепешкин., А.В. Першин. Бюл. № 11. 2005.

5. Бычков Н.Г., Лепешкин А.Р., Першин А.В., Мубояджян С.А., Головкин Ю.И., Рекин А.Д., Лукаш В.П. Исследование влияния технологических особенностей нанесения ТЗП на термоциклическую долговечность жаропрочных материалов // Новые материалы и технологии НМТ-2004. Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции. Т. 2. – М.: МАТИ. 2004. – С. 120–121.

6. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия – М.: Мир, 2000. – 516 с.

7. Бычков Н.Г., Лепешкин А.Р., Першин А.В., Петров Е.В., Быков Ю.Г. Экспериментальная оценка эффективности ремонтных технологий охлаждаемых лопаток ГТД с жаростойкими покрытиями при испытаниях на термоусталость с индукционным нагревом // Вестник двигателестроения.– 2006.– № 2.– С. 143–146.

8. Зеленый Ю.А., Придорожный Р.П., Борисов В.С. Оценка эффективности теплозащитного покрытия на лопатке соплового аппарата турбины // Вестник двигателестроения.– 2003.– №2.– С. 88–91.

9. Патент № 2122297 Россия. Индуктор для нагрева деталей сложной формы. ЦИАМ / Н.Г. Бычков, А.Р. Лепешкин, А.В. Першин. Бюл. № 3. 1998.

10. Патент № 2259481 Россия. Лопатка турбины. ЦИАМ / Н.Г. Бычков, А.Р. Лепешкин, А.В. Першин, В.П. Почуев. 2005. Бюл. № 24.

УДК 536.2.08:536.629.7

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Заричняк Ю. П., Пилипенко Н. В., Симбирский Д. Ф., Сиваков И. А.

Санкт-Петербургский государственный университет
информационных технологий, механики и оптики
Россия, Санкт-Петербург

Расширяющееся использование композиционных материалов в различных традиционных и новых отраслях техники, сокращение сроков разработки и исследования свойств и условий применения, рост затрат на создание новых композиционных материалов, характеристики которых существенно зависят от свойств компонентов, их объемной концентрации и структуры материалов, наряду с ростом интереса к разработке методов прогнозирования свойств материалов еще на этапе проектирования материалов с заранее заданными комплексом механических и теплофизических свойств и характеристик предопределяют требования к разработке методов экспериментального определения теплофизических свойств композиционных материалов на малых образцах.

Теплофизические характеристики (ТФХ) материала существенно влияют на результат восстановления плотности теплового потока, в частности, при расчётах тепловой защиты летательных аппаратов, при решениях задач, связанных с энергоресурсосберегающими технологиями и др. Выход из создавшегося положения обычно заключается в прямой градуировке приёмников теплового потока (ПТП), в ряде случаев – на специальных стендах, создание которых требует значительных усилий. В свою очередь, учет погрешностей вызываемых возможными различиями ТФХ материалов ПТП представляет достаточно сложную задачу.

Перспективным является использование методов постановки и решения комбинированных обратных задач теплопроводности (ОЗТ), в которых одновременно решаются граничные и коэффициентные ОЗТ. Оценка возможностей такого подхода, выполненная в работе [1], показала, что его применение позволяет получить приемлемые для практики результаты.

В связи с этим, в данной работе предлагается постановка и решение комбинированной ОЗТ по одновременному определению ТФХ материала (в основном теплопроводности) и плотности входящего в ПТП теплового потока. При этом должны быть выполнены следующие условия: решение комбинированной ОЗТ должно быть общим для всех известных разновидностей ПТП и базироваться на алгоритмах решения граничной ОЗТ, а также быть пригодным для использования в вычислительных компонентах теплоизмерительных систем реального времени. Поэтому при постановке граничной ОЗТ полностью сохраним изложенные допущения и требования к ПТП, способ параметризации $q(\tau)$ путем его кусочно-линейной сплайн-аппроксимации и стратегию получения оптимальных оценок локального вектора искомых параметров $\vec{Q}$ на каждом из z участков сплайн-аппроксимации $q(\tau)$. Кратко остановимся на способе получения оптимальных оценок теплового потока $q(\tau)$ и коэффициента теплопроводности с помощью различных типов ПТП [2, 3].

Для этого вначале рассматривается прямая задача теплопроводности (ПЗТ), метод решения которой основан на использовании дифференциально-разностных моделей (ДРМ), которые представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) первого порядка относительно вектора температурного состояния

$\vec{T}(\tau)=[t_i(\tau)]_{i=1}^{n}$, где $t_i(\tau)$– температуры элементарных участков – блоков размером Δ, отнесённые к их центрам (для граничных блоков – к их торцевым поверхностям). ДРМ позволяет учесть практически все особенности тепловых схем для ПТП различных видов.

В общем случае ДРМ имеет вид [6, 7]:

$$\frac{d}{d\tau}\vec{T}(\tau)=\dot{\vec{T}}(\tau)=F\vec{T}(\tau)+G\vec{U}(\tau), \tag{1}$$

где F – $(n\times n)$-матрица обратных связей, G – $(n\times 2)$-матрица управления. Вектор управления $\vec{U}(\tau)$, в частности, для условий 2-го рода на торцах ПТП, имеет вид $\vec{U}(\tau)=[q_1(\tau)\quad q_2(\tau)]^{\mathrm{T}}$.

В ПТП подлежат измерению либо температуры в отдельных точках, либо их разности, либо среднеобъёмные температуры, что отражено в $(m\times n)$-матрице измерений H универсальной модели измерений

$$\vec{Y}_k = H\vec{T}_k + \vec{\varepsilon}_k, \tag{2}$$

где $\vec{Y}_k$ – $(m\times 1)$-вектор измерений, $\vec{\varepsilon}_k$ – $(m\times 1)$-вектор случайных погрешностей.

В дальнейшем решается обратная задача (ОЗТ). При этом принимается допущение о том, что известен характер изменения $q(\tau)$, который позволяет с требуемой точностью выполнить кусочно-линейную аппроксимацию на всем интервале его изменения $\overline{0,\tau_N}$ (рис. 1).

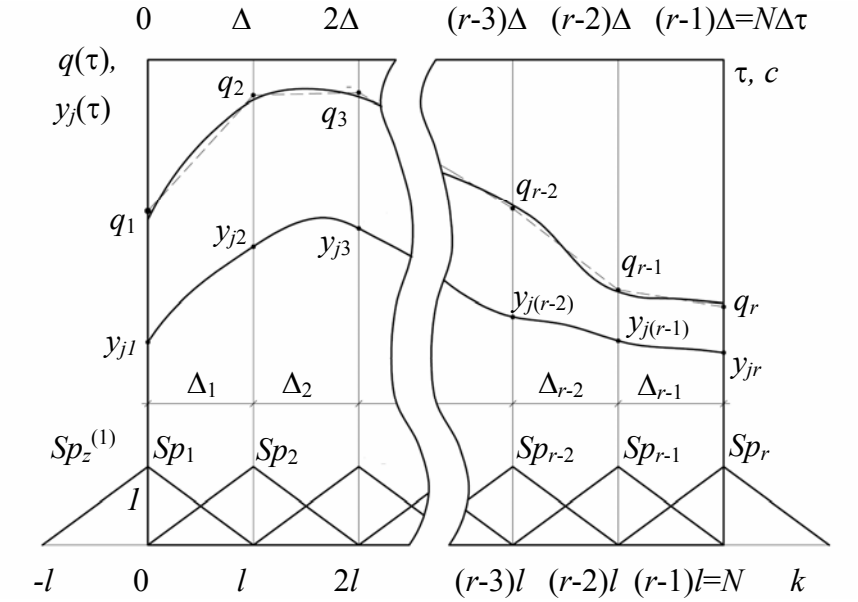


Рис. 1. Аппроксимация $q(\tau)$ B-сплайнами первого порядка

$y_{jk}(\tau)$ – j-я составляющая вектора измерений $\vec{Y}_k(j=1,2,\ldots,m)$

$$q(\tau)=\sum_{j=1}^{r} q_j\,\varphi_j(\tau), \tag{3}$$

где $\varphi_j(\tau)$ – система базисных функций времени, а q_j – априори неизвестные коэффициенты, которые объединяются в $(r\times 1)$ – вектор искомых параметров

$$\vec{Q} = |q_1 \quad q_2 \quad \cdots \quad q_r|^{\mathrm{T}}. \tag{4}$$

В качестве базисной функции используются В-сплайны 1-го порядка. При этом интервал $\overline{0,\tau_N}$ разбивается на одинаковые участки сплайн-аппроксимации $\Delta_z (z = 1,2,3,\ldots,r-1)$; каждый из них включает l моментов времени измерений $\vec{Y}_k$, т. е. имеет протяжённость $\Delta_z = l \cdot \Delta\tau$. Тогда на каждом участке аппроксимация $q(\tau)$ имеет вид $q_z = q_{a,z} \cdot Sp_z^{(1)} + q_{b,z} \cdot Sp_{z+1}^{(1)}$, где $q_{a,z}$ и $q_{b,z}$ – значения q на левой и правой границах участка соответственно; $Sp_z^{(1)}$ и $Sp_{z+1}^{(1)}$ $(z = 1,2,3,\ldots,r-1)$ – В-сплайны.

Величины $q_{a,z}$ и $q_{b,z}$ на каждом z-ом участке объединяются в (2×1)-вектор искомых параметров $\vec{Q}_z = [q_{az} \quad q_{bz}]^{\mathrm{T}}$. Благодаря сквозной В-сплайн аппроксимации на всём интервале измерения $\overline{0,\tau_N}$ на границах выполняются равенства $q_{a,z+1} = q_{b,z}$; $q_{a,z+2} = q_{b,z+1}$; … По мере поступления измерений $\vec{Y}_k$ вычисления перемещаются от участка $z = 1$ к участку $z = 2$ и т. д., тем самым последовательно восстанавливается весь набор искомых значений теплового потока $q_1, q_2, \ldots, q_r$.

Такую аппроксимацию $q(\tau)$ (3) называют параметризацией ОЗТ. Тогда задача восстановления $q(\tau)$ сводится к параметрической идентификации ДРМ теплопереноса в ПТП – последовательному получению оптимальных оценок $\hat{\vec{Q}}_{z,l}$ вектора искомых параметров $\vec{Q}_z$ на каждом участке Δ_z путём минимизации по $\vec{Q}_z$ квадратичной функции невязки:

$$\Phi(\vec{Q}_z) = \sum_{k=1}^{l} \left(\vec{Y}_k - \hat{\vec{Y}}_k(\vec{Q}_z)\right)^{\mathrm{T}} \cdot R^{-1} \cdot \left(\vec{Y}_k - \hat{\vec{Y}}_k(\vec{Q}_z)\right), \tag{5}$$

где $\hat{\vec{Y}}_k(\vec{Q}_z)$ – аналог вектора измерений $\vec{Y}_k$, рассчитываемый по ДРМ теплопереноса в ПТП для различных значений искомых параметров $\vec{Q}_z$, который будем называть модельным вектором измерений; R – ковариационная $(m \times m)$-матрица вектора $\vec{\varepsilon}_k$ случайных погрешностей в измерениях температур ПТП.

Для минимизации $\Phi(\vec{Q}_z)$ возникает необходимость выбора между одношаговыми алгоритмами, в которых используются сразу все l измерений $\vec{Y}_k$ на z-ом участке и рекуррентными алгоритмами, в которых они используются последовательно по мере поступления в ЭВМ. С учётом требований к теплоизмерительным системам реального времени предпочтение отдано рекуррентным алгоритмам, в частности, алгоритмам цифрового фильтра Калмана [2, 3]. Они отличаются высокой вычислительной эффективностью и изначально предназначены для работы в измерительно-вычислительных системах реального времени.

Для получения оптимальных оценок $\vec{Q}_{k+1}$ вектора $\vec{Q}$ в $(k+1)$-й момент времени ФК по искомым параметрам имеет вид [2, 3]:

$$\hat{\vec{Q}}_{k+1} = \hat{\vec{Q}}_k + K_{k+1}[\vec{Y}_{k+1} - \hat{\vec{Y}}_{k+1}(\hat{\vec{Q}}_k)], \quad (6)$$

$$K_{k+1} = P_k H_k^{\mathrm{T}} (H_k P_k H_k^{\mathrm{T}} + R)^{-1}, \quad (7)$$

$$P_{k+1} = P_k + K_{k+1} H_k P_k, \quad (8)$$

где P_k, P_{k+1} – ковариационные матрицы ошибок оценок параметров для моментов времени $\tau_k = k \cdot \Delta\tau$ и $\tau_{k+1} = (k+1)\ \Delta\tau$; H_k – матрица коэффициентов чувствительности измеряемой температуры ПТП к изменению искомых параметров в момент времени τ_{k+1}; K_k – весовая матрица.

При постановке коэффициентной ОЗТ ограничимся случаем оценивания величины некоторого среднего для каждого z-го участка сплайн-аппроксимации $q(\tau)$ значения λ_z:

$$\vec{Q}_{\lambda,z} = \lambda_z. \quad (9)$$

Оно войдет в обобщенный вектор искомых параметров на этом участке

$$\vec{Q}_z = \left|\vec{Q}_{q,z} \quad \vec{Q}_{\lambda,z}\right| = \left|q_{a,z} \quad q_{b,z} \quad \lambda_z\right|^{\mathrm{T}}, \quad (10)$$

который подлежит оцениванию по l значениям вектора измерений $\vec{Y}_k$ на этом участке ($k = 1,2,\ldots,l$). Условием такой постановки является возможность раздельного независимого определения оценок $\hat{q}_{a,z}$, $\hat{q}_{b,z}$ и $\hat{\lambda}_z$ искомых параметров. Эти возможности могут быть исследованы путем получения совместных доверительных интервалов [4] указанных оценок при использовании аппарата функций чувствительности каждой составляющей вектора измерений $\vec{Y}_k$ каждому составляющей обобщенного вектора искомых параметров $\vec{Q}_z$.

Полученные оценки $\hat{\lambda}_z$ справедливы для каждого из z интервалов, однако если их отнести к средней по участку аппроксимации температуре $t_{cp,z}$, то они могут дать общее представление о зависимости $\lambda(T)$. Фактически это означает параметризацию зависимости $\lambda(T)$ путем ее кусочно-постоянной аппроксимации на каждом из z участков. Такая параметризация незначительно повышает сложность решения комбинированной ОЗТ сравнительно с граничной и при этом, как показали наши исследования, существенно снижает уровень погрешности результатов от ошибок в $\lambda(T)$ [1].

Заметим, что принципиально возможны другие более точные способы параметризации $\lambda(T)$, например, кусочно-линейная, когда $\vec{Q}_{\lambda,z} = \left|\lambda_{a,z} \quad \lambda_{b,z}\right|^{\mathrm{T}}$. Однако, они являются отдельной сложной проблемой, особенно для ПТП с элементами полупространства.

Решение комбинированной ОЗТ может быть получено путем минимизации функции невязки (5), в которую через модельные значения $\hat{\vec{Y}}_k\left(\hat{\vec{Q}}_z\right)$ входит обобщенный вектор искомых параметров $\vec{Q}_z$. Для получения указанных оценок используем также цифровой ФК (6-8). Однако, в порядок вычислений и условий входа в алгоритм ФК вносим некоторые коррективы, а именно, вычисление матрицы H_{k+1} функций чувствительности измерений к определяемым параметрам $\vec{Q}_z$ проводим по зависимости:

$$H_{k+1} = \frac{\partial \vec{Y}_{k+1}}{\partial \vec{Q}_z}\bigg|_{\vec{Q}_z=\hat{\vec{Q}}_{z,k}} = \begin{bmatrix} U_{1,q_a,k+1} & U_{1,q_b,k+1} & U_{1,\lambda,k+1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ U_{m,q_a,k+1} & U_{m,q_b,k+1} & U_{m,\lambda,k+1} \end{bmatrix}_{\vec{Q}_z=\hat{\vec{Q}}_{z,k}}, \quad (11)$$

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

Для расчета $U_{j,\lambda,k+1}$ воспользуемся формулой [1]:

$$U_{j,\lambda,k+1} = \frac{y_{j,k+1}(\hat{q}_{ak}, \hat{q}_{bk}, \lambda_k \pm \Delta\lambda) - y_{j,k+1}(\hat{q}_{ak}, \hat{q}_{bk}, \lambda_k)}{\Delta\lambda}. \quad (12)$$

Разработанный алгоритм был реализован нами в виде программы «Heat Conduction» на языке SciLab [5]. В качестве иллюстрации представлены результаты восстановления плотности тепловых потоков и теплопроводности для образцов из стекла (рис. 2) и стали 12Х18Н10Т (рис. 3).

Образцы из стекла и стали толщиной $\delta=3\cdot10^{-3}$ м, теплопроводность стекла λ_c = 0,76 Вт/(м·К) стали – λ_{cm} = 18 Вт/(м·К). Задавалась плотность теплового потока по линейному закону в пределах (10^3 – 10^5) Вт/м^2. Начальные оценки принимались 0,5 от заданных значений плотности теплового потока и теплопроводности. Как видно из рисунков время восстановления теплового потока и теплопроводности не превышает 1,5 с при длительности воздействия теплового потока не более 4 с.

Выводы:

- Представлен и обоснован метод решения комбинированной (граничной и коэффициентной) обратной задачи теплопроводности (ОЗТ) по восстановлению плотности теплового потока и одновременному уточнению коэффициента теплопроводности материала из одного опыта по изменению температуры поверхности образца и известных граничных условиях на тыльной его стороне.
- Для решения задачи использован метод параметрической идентификации дифференциально-разностной модели теплопереноса в образце.
- Представлены экспериментальные результаты по восстановлению плотности теплового потока и уточнению коэффициента теплопроводности для различных материалов.

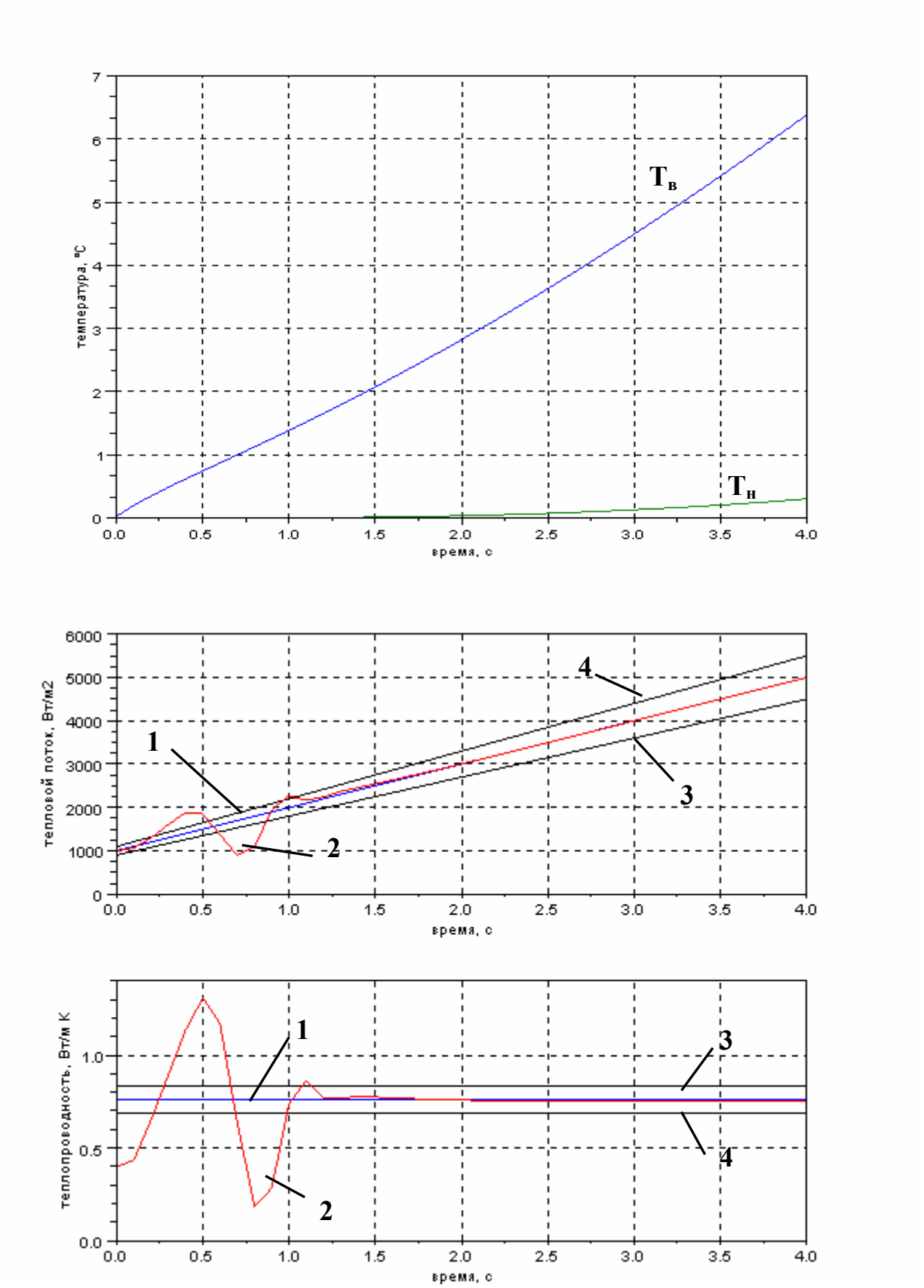


Рис. 2. Результаты восстановления плотности теплового потока и теплопроводности образца из стекла: $T_в$ и $T_н$ – температуры наружной и тыльной поверхностей образца; *1* и *2* – заданное и восстановленное значение параметра, *3* и *4* – линии ограничивающие область изменения параметров.

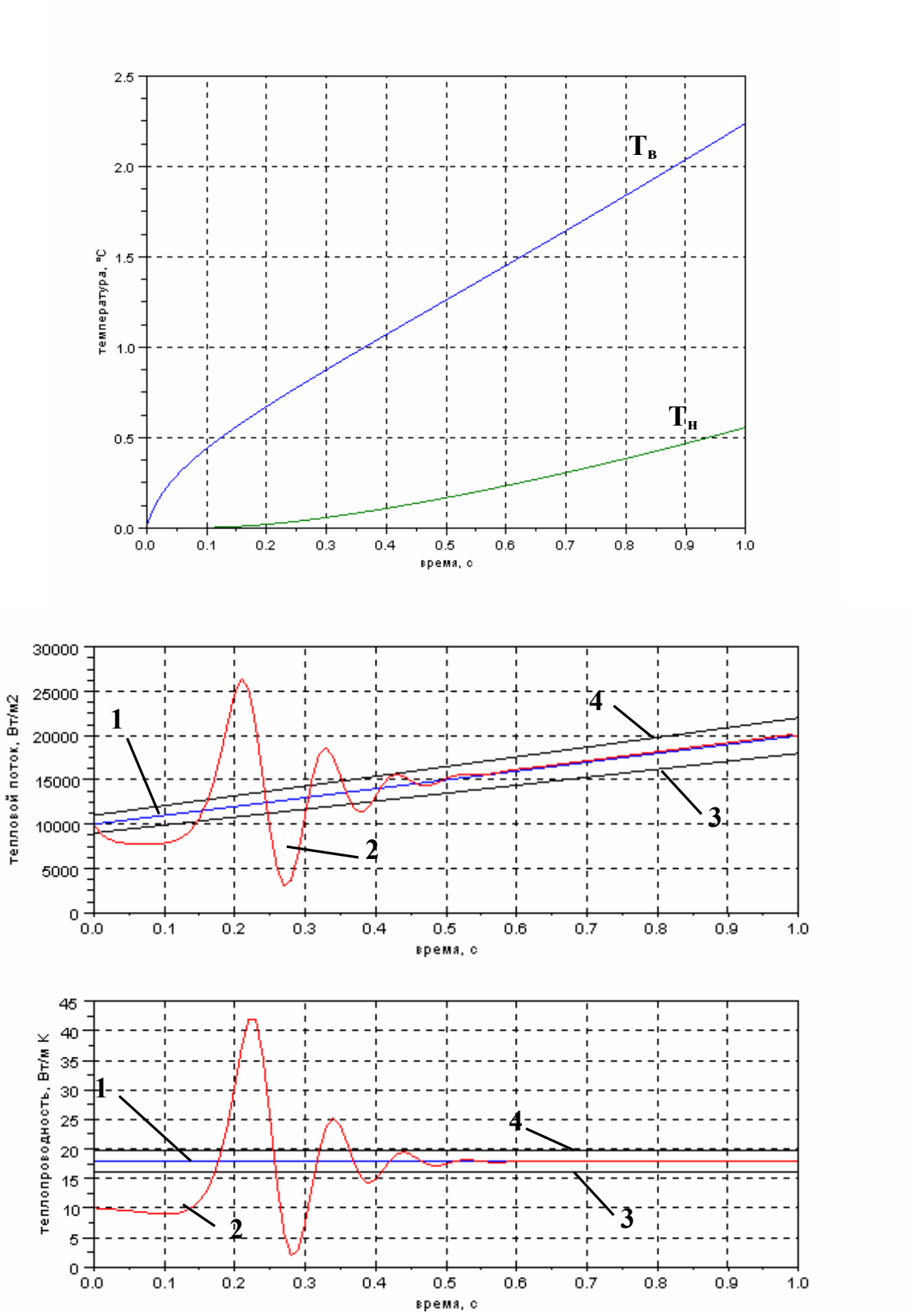


Рис. 3. Результаты восстановления плотности теплового потока и теплопроводности образца из стали 12Х18Н10Т: $T_в$ и $T_н$ – температуры наружной и тыльной поверхностей образца; *1* и *2* – заданное и восстановленное значение параметра, *3* и *4* – линии ограничивающие область изменения параметров.

Литература

1. Пилипенко Н.В., Афанасьев В.П. Уточнение теплофизических свойств материалов в процессе параметрической идентификации. // Научно-технический вестник ИТМО. Исследования и разработки в области физики и приборостроения. 2006, № 31. – С. 78 – 80.

2. Пилипенко Н.В. Методы параметрической идентификации в нестационарной теплометрии. Часть 1 // Изв. ВУЗов. Приборостроение, 2003, №8, Т.46. – С. 50 – 54.

3. Пилипенко Н.В. Методы параметрической идентификации в нестационарной теплометрии. Часть 2 // Изв. ВУЗов. Приборостроение, 2003, №10, Т.46. – С. 67 – 71.

4. Пилипенко Н.В. Методические погрешности определения нестационарных условий теплообмена при параметрической идентификации. // Измерительная техника, 2007, №8. – С. 54 – 59.

5. Кириллов К.В., Пилипенко Н.В. Алгоритмы программ для решения прямых и обратных задач теплопроводности при использовании дифференциально-разностных моделей // Научно-технический вестник ИТМО, 2010, №5. – С. 106 – 110.

6. Pilipenko N. Parametrical Identification of Differential-difference Heat Transfer Models in Non-stationary Thermal Measurements //Advances in heat transfer: Proceedings of the Baltic heat transfer conference, 2007. Vol. 2. – pp.598-602.

7. 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.

УДК 536.2.083

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАГРЕВА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕПЛОФИЗИКЕ

Липаев А. А.

Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, г. Альметьевск

Введение

Со времени опубликования фундаментальной монографии Л.П.Филиппова “Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева” [1] прошло более двадцати лет. За это время описанный метод получил дальнейшее развитие. Значительно расширился диапазон его использования. Если ранее этот метод был одним из эффективных способов измерения комплекса тепловых свойств газов и жидкостей в широком диапазоне состояний, то в настоящее время он превратился в общефизический метод исследования широкого класса явлений, проявляющих себя, прежде всего, в особенностях поведения тепловых свойств веществ.

Одно перечисление новых сфер приложения метода периодического нагрева говорит о качественно более высоком уровне его развития.

Этот метод стал шире использоваться для исследования тепловых свойств твердых тел, он является одним из немногих способов изучения тонких пленок толщиной в сотни ангстрем.

На основе метода периодического нагрева создаются тепловые сканирующие микроскопы, на его базе возникла новая область теплофизики – тепловая спектроскопия.

Возможность варьирования глубины проникновения температурной волны вглубь вещества реализуется в дефектоскопии и работах по определению профиля теплопроводности поверхностных слоев.

Несомненный интерес представляют исследования, в которых температурные волны создаются в потоках жидкости и в проницаемых средах (горных породах) при фильтрации жидкой фазы.

Одной их уникальных возможностей метода является возможность регистрации нелинейных эффектов по появлению дополнительных гармоник в спектре колебаний температур.

Таким образом, метод периодического нагрева позволяет исследовать широкий класс явлений в газах, жидкостях и твердых телах в широком диапазоне состояний. С его помощью в одном эксперименте можно получать большое количество информации. Высокая помехоустойчивость дает возможность проводить эксперимент при низком уровне температурных возмущений, что особенно важно при исследовании критических явлений и фазовых переходов.

Метод периодического нагрева продолжает активно разрабатываться. Многие вопросы его использования еще требуют своего решения.

В монографии «Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике» С.Н. Кравчуна и А.А. Липаева [2] авторы проследили различные направления применения метода периодического нагрева по литературным источникам, а также представили результаты своих многолетних исследований, расширяющих возможности метода.

Описанные исследования проводились в стенах физических факультетов МГУ и КГУ и регулярно докладывались на теплофизических конференциях.

В предлагаемом докладе, который автор посвящает светлой памяти своего коллеги и друга Кравчуна Сергея Николаевича, будут рассмотрены лишь некоторые из аспектов применения метода периодического нагрева.

1. Особенности температурных волн и классификация методов периодического нагрева

Закономерности периодических процессов впервые были использованы А. Ангстремом для измерения температуропроводности образцов тонких и длинных металлических стержней. Г.М. Кондратьевым были даны общие представления о характере изменения температуры тел, нагреваемых в среде, температура которой изменяется по гармоническому закону. Теоретические основы и детальное описание экспериментальных схем, реализующих методы периодического нагрева, наиболее полно изложены в работах Л.П. Филиппова [1,3,4,5 и др.] и его учеников [2].

Прежде чем характеризовать новые направления развития метода периодического нагрева, подчеркнем особенности «температурных волн».

При осуществлении регулярного режима 3-го рода в каждой точке тела температура колеблется около некоторого среднего постоянного значения T с тем же периодом колебаний, что и температура окружающей среды, но с уменьшенной амплитудой и со сдвигом по фазе относительно колебаний внешней среды. Температуру в каждой точке можно представить в виде суммы постоянной составляющей т, зависящей только от координат, и переменной $\overline{T}$ [1]:

$$T = \overline{T}(x, y, z) + \widetilde{T}(x, y, z, \tau / \tau_0), \tag{1}$$

где τ_0 - период колебаний температуры.

Колебания температуры можно представить в форме ряда Фурье, разложив их по гармоническим составляющим:

$$\widetilde{T} = \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos \omega\tau + b_n \sin \omega\tau) \tag{2}$$

где ω - круговая частота процесса изменения температуры. При этом амплитуда θ_n и фаза колебаний φ_n, температуры n-й гармоники определяются коэффициентами Фурье a_n и b_n

Исследование установившихся колебаний температуры в теле дает сразу несколько функций: $\widetilde{T}(x, y, z)$, $|Q_n|$ и φ_n что обеспечивает высокую информативность и позволяет создавать различные методики измерений тепловых свойств образцов, используя для этого информацию как об амплитудах, так и о фазовых соотношениях.

Методы регулярного режима 3-го рода часто называют также методами «температурных волн». Действительно, решая одномерное уравнение теплопроводности для бесконечно протяженного тела (полупространства) в случае установившегося сигнала гармонической формы можно получить выражение плоской температурной волны

$$\theta = \theta_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x} \cos(\omega\tau - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}x), \tag{3}$$

где θ – амплитуда колебаний температуры; a – температуропроводность; x – координата, перпендикулярная изотермам.

При выводе формулы учтено предположение о том, что амплитуда колебаний температуры достаточно мала $\left(|Q|/\widetilde{T}\right) \prec\prec 1$ В (3) экспоненциальный член описывает поглощение волны, а аналогичный член в аргументе тригонометрической функции – изменение фазы. Уравнение (3) тождественно формулам распространения акустических и электромагнитных волн, откуда и понятие "температурная волна". Между тем этот термин, следуя Л. П. Филиппову нужно считать условным. Температурная волна, в отличив от других волновых движений, например электромагнитной волны, отличается сильным затуханием (плоская температурная волна почти полностью поглощается на своей длине), у нее отсутствует направленное перемещение энергии, так как поток тепла за период равен нулю, кроме того, температурная волна не имеет волнового фронта, поверхности, разграничивающий области, куда дошла волна, от места, где она отсутствует.

Многообразие используемых вариантов метода периодического нагрева делает актуальной проблему их классификации. На наш взгляд, она может быть проведена по различным признакам.

Так, метод может быть применен к различным объектам исследования, отличающимся по размерам, фазовому состоянию и видам теплопереноса. В зависимости от формы исследуемых тел, а также вида изотермических поверхностей можно выделить следующие основные разновидности методов периодического нагрева:

– для тонкого полуограниченного неизолированного стержня, в котором температурные волны распространяются вдоль оси (продольные или осевые температурные волны);

– для полуограниченного пространства, в котором распространяются плоские волны (частный случай предыдущего при коэффициенте теплоотдачи с боковых поверхностей $\alpha=0$);

– для неограниченных пластин, в которых распространяются плоские температурные волны (частный предельный случай образцов-стержней);

для цилиндров, в которых температурные волны распространяются вдоль радиусов (радиальные или цилиндрические температурные волны);

– для системы контактирующих тел, являющейся комбинацией из предыдущих. При этом в систему входят как исследуемые тела, так и эталоны (сравнительные методы измерения или методы стыка с эталоном).

Методы периодического нагрева могут использоваться в линейном и нелинейном тепловом режиме. Их можно разделить на зондовые и незондовые.

В зондовых методах нагреватель одновременно выполняет функцию датчика температуры. К ним примыкают методы, в которых эти функции осуществляются разными устройства, но нагрев и измерения температуры производятся на одной поверхности. В обоих случаях для определения тепловых свойств используются одни и те же формулы. В незондовых методах нагреватель и датчик температуры пространственно разделены.

Методы температурных волн отличаются также по диапазону применяемых частот нагрева.

Несомненный интерес представляют публикации, в которых температурные волны создаются в подвижной среде. В работах [6-8] температурные волны задавались в капиллярно-пористых образцах (горных породах) при фильтрации через них жидкостей вдоль и против направления распространения температурной волны. В [9, 10] температурные волны зондировали жидкость, обтекающую проволоку нагреваемую переменным током и расположенную вдоль вектора скорости, т.е. распространялись перпендикулярно потоку жидкости. При этом С.Н. Кравчуном был зарегистрирован поразительный эффект. При постепенном увеличении скорости потока, вопреки ожидаемому, амплитуда колебаний температуры не на много, но отчетливо возрастает, и только при дальнейшем увеличении скорости уменьшается. В целом, вопрос о распространении температурных волн в потоках разработан явно недостаточно.

Длина затухания температурной волны, характеризующая глубину проникновения периодического теплового возмущения в вещество, на частоте $\nu_{min} \approx 40$ Гц составляет величину ~ 10-30 мкм для подавляющего большинства жидкостей в широком диапазоне их состояний. Даже в случае $\nu \approx 1$ Гц она имеет значение, порядка 100 мкм. Таким образом, методом периодического нагрева на звуковых и ультразвуковых частотах исследуется тонкий слой вещества, прилегающий к нагревателю. Именно этот факт определяет несколько важных особенностей метода периодического нагрева.

1. Для исследований требуется ***малое количество вещества***. Теоретический предел составляет величину менее 1 мм^3.

С одной стороны, это позволяет изучать вещества, синтезируемые в малых количествах, с другой – уменьшает размеры ячейки и, следовательно, резко сокращает время, необходимое для исследований в широком диапазоне температур, так как уменьшается время установления температурного режима. В качестве примера можно указать на работу Лаушкиной Л.А. [11], в которой на линии насыщения в ячейке с объемом исследуемой жидкости менее 1 см^3 было исследовано 13 изомеров н-алканов и 7 изомеров сложных эфиров, имевшихся в ограниченном количестве (2-5 см^3).

Малый объем ячейки с веществом особенно важен для исследований при ***высоких давлениях***. Метод периодического нагрева оказался уникальным для измерений теплоемкости жидкостей в этой области. Классическая калориметрия столкнулась здесь с практически непреодолимыми препятствиями. Так, попытки создания адиабатического калориметра высокого давления приводят к необходимости увеличения толщины стенок контейнера и, следовательно, его собственной теплоемкости, что приводит к большим погрешностям измерения.

2. Одним из серьёзных недостатков классических стационарных методов измерения теплопроводности жидкостей, полупрозрачных для инфракрасного излучения, является искажение измеряемой величины радиационным переносом. Метод периодического нагрева в широком диапазоне температур на звуковых частотах обеспечивает ***измерение молекулярной теплопроводности*** [9,5,12]. Незначительность вклада радиационного переноса обусловлена малостью длины затухания температурной волны [2]. Данные о молекулярной теплопроводности жидкостей требуются, как известно для анализа, обобщений, выявления существенных закономерностей.

3. Малая длина затухания температурной волны определяет и третье важное свойство – незначительное влияние конвективного движения жидкости на результаты измерения теплопроводности зондовым вариантом метода периодического нагрева. ***Малость влияния конвекции*** согласуется с представлением о наличии вблизи поверхности зонда температурного пограничного слоя, толщина которого до определенных скоростей потока оказывается больше длины затухания температурной волны, зондирующей жидкость, и в пределах которого температурное поле, создаваемое зондом, практически не возмущено потоком [10].

С метрологической точки зрения можно констатировать, что метод периодического нагрева является эффективным средством получения надежных, не искаженных радиационным и конвективным (при исследовании жидкостей и газов) переносом, данных по теплопроводности веществ в широком диапазоне температур и давлений, при этом погрешность составляет ~ 1–3% (чувствительность ~ 0,3%), что соответствует лучшим методам измерения теплопроводности. Данные измерений теплоемкости единицы объема $C_P\rho$ с погрешностью ~ 2–5% сильно уступают специальным методам в условиях, близких к нормальным. Однако в состояниях с высокими термодинамическими параметрами P и T при исследовании тонких плёнок (или других особых условиях) метод периодического нагрева является одним из уникальных.

2. Методы периодического нагрева в системе контактирующих тел

Методы периодического нагрева в системе контактирующих сред можно отнести к относительным способам измерения тепловых свойств. Их особенностью является использование в эксперименте эталонов – тел с известными тепловыми характеристиками, которые контактируют с исследуемыми образцами (граничные условия 4-го рода). Это позволяет исключить определение потока тепла на поверхности измеряемого образца, что является одним из двух возможных путей для организации экспериментов комплексного характера. Первый путь, как известно, связан с измерением величины теплового потока (точнее, его периодической составляющей).

Существенное преимущество методов контактирующих тел – это возможность избежать ввода в образец датчиков температуры, что повышает технологичность теплофизических исследований.

В работе [6] проведено обобщение тепловой схемы [13] и разработаны теоретические основы метода и установки для измерения тепловых свойств капиллярно-пористых образцов при фильтрации через них жидкостей.

2.1. Исследование тепловых свойств капиллярно-пористых сред в условиях фильтрации жидкости

На рис.1 показана тепловая схема метода определения тепло-, температуропроводности и теплоемкости капиллярно-пористых сред в условиях фильтрации через них жидкостей [6,8]. Согласно этой схеме исследуемый образец *2* в форме пластины толщиной *L* помещается между двумя полуограниченными эталонными телами *1* и *3,* имеющими известные, но в общем случае, различные тепловые характеристики. Плоский источник периодического нагрева *5* по аналогии с [13] размещается на границе сопряжения образца *2* с эталонным телом *1*. Для создания фильтрационного потока через исследуемый образец *2* в зону контактов его с телами *1* и *3* вводятся плоские камеры *4*, обладающие малым термическим сопротивлением. В процессе теплопередачи учитываются их тепловое сопротивление и теплоемкость, а также распределение температуры по толщине камер.

Температурное поле в системе тел считается одномерным, начало координатной оси совмещено с нагревательным элементом.

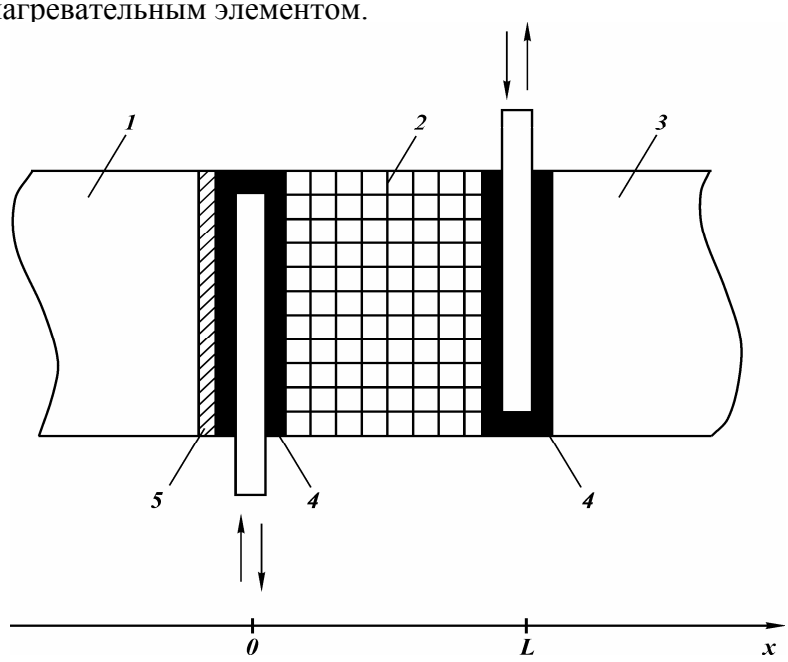


Рис. 1. Принципиальная схема метода определения тепловых свойств капиллярно- пористых сред в условиях фильтрации

В общем случае на регулярный процесс теплопередачи будет влиять теплообмен системы с окружающей средой. Особенно это относится к исследованию тепловых свойств при высоких давлениях, когда эффективную теплоизоляцию боковых поверхностей тел осуществить крайне сложно. Наличие теплообмена при сохранении одномерности задачи по аналогии с [4] приводит к появлению в уравнениях теплопроводности дополнительных членов, содержащих малый параметр α – эффективный коэффициент теплоотдачи с боковых поверхностей системы тел в окружающую среду.

С учетом этих представлений получены выражения для установившихся температурных колебаний в контактирующих телах [6].

2.2. Анализ обобщенной тепловой схемы методов периодического нагрева в системе контактирующих тел и варианты методик измерения тепловых свойств

Зависимости для периодических колебаний температуры в системе контактирующих тел с различными тепловыми характеристиками: полуограниченное (эталонное) тело *1* – пластина (пористый образец) *2* – полуограниченное (эталонное) тело *3* при фильтрации в исследуемом пористом образце жидкости вдоль и противоположно направлению теплового потока обобщают ранее полученные решения Л. П. Филиппова, С. А. Николаева и др.

Использование в тепловой схеме эталонов с различными тепловыми характеристиками существенно расширяет функциональные возможности теплофизического эксперимента и позволяет оптимизировать его параметры. На базе проведенного решения и приближенных формул для области высоких частот разработаны различные методики комплексного определения тепловых свойств: тепло-, температуропроводности и теплоемкости горных пород:

1) в условиях фильтрации флюидов по капиллярам образца в направлении теплового потока;

2) при фильтрации флюидов через образец в направлении, противоположном направлению теплового потока;

3) в условиях чисто кондуктивного теплопереноса.

Эти методики могут быть реализованы различными способами в зависимости от соотношения тепловых активностей тел системы и количества датчиков температуры, помещенных в эталонных телах.

Принципиальным отличием первой и второй методик от других, используемых в петрофизике, является возможность определения эффективных тепловых свойств капиллярно – пористых сред горных пород – коллекторов) при наличии фильтрационного потока (вынужденной конвекции) [14].

Полученные соотношения достаточно универсальны, они позволяют решать также и традиционные горной для теплофизики, – определения параметров чисто кондуктивного теплопереноса (третий случай). В связи с этим разработан ряд методик измерения комплекса тепловых характеристик горных пород при моделировании условий их естественного залегания. Схема с двумя датчиками температуры, размещенными в полуограниченных телах *1* и *3* (рис. 1) имеет существенное преимущество в том, что данная методика полностью относительна и в ней отпадает необходимость в измерении амплитуды колебаний теплового потока (это уменьшает погрешность определений теплопроводности при задании тепловых колебаний с помощью световых, лазерных и других источников, у которых преобразование энергии в тепловую энергию сложно измерять). Отмеченная тепловая схема при одинаковых эталонных телах 1 и 3 реализована в устройстве для определения теплофизических свойств материалов [15], позволяющем исследовать комплекс теп-

ловых свойств образцы горных пород при моделировании условий естественного залегания.

Тепловая схема с применением одного датчика температуры, помещенного в третьей области, использована автором в установке для определения теплопроводности и температуропроводности горных пород при воздействии на образец разноосного внешнего и внутрипорового давлений [16].

При размещении датчика температуры в третьей области и проведении экспериментальных исследований на двух или нескольких частотах или гармониках (это возможно при задании колебаний теплового потока прямоугольной формы) можно дополнительно определять температуропроводность образца по амплитудам и фазовым соотношениям, что еще раз подтверждает наличие избыточной информации и внутреннюю контролируемость методов периодического нагрева.

Рассмотрим другие частные случаи общей тепловой схемы (рис. 1). Если представить, что область *1* является теплоизолирующей, то мы получим двухслойную тепловую модель, состоящую из пластины *2* и полуограниченного тела *3*. В этом случае можно получить выражения для определения тепло- и температуропроводности исследуемого образца при размещении датчика температуры в фиксированной точке третьей эталонной области:

Данная методика позволяет создавать экспериментальные установки с относительно небольшими по размерам измерительными ячейками.

Если в этой тепловой модели положить равными тепло-температуропроводность второго и третьего тел, $x = L$, то получим полуограниченное тело (полупространство). Задавая периодический тепловой поток, на поверхности $x = 0$ и измеряя амплитуду и сдвиг фазы колебаний температуры в плоскости $x = L$, можно определить тепло- и температуропроводность и исследуемой среды по: выражениям, полученным Л. П. Филипповым и А. Н. Нурумбетовым [3]. Эта методика, явившаяся, в свою очередь, развитием исторически первого метода температурных волн Ангстрема, использовалась ими для определения тепло-, температуропроводности и теплоемкости металлов до температур порядка 1500 °С.

Дальнейшим упрощением тепловой схемы (рис. 1), является случай, когда все три тела представляют одно и того же вещество. Тогда плоский зонд – нагреватель можно поместить в неограниченном теле, а датчик температуры – на расстоянии x от нагревателя. Измеряя с его помощью амплитуду и сдвиг фазы колебаний температуры, можно определить температуропроводность и теплопроводность этой среды.

Последнее может быть использовано для исследования почв, грунтов, донных отложений и т.д.

Проведенный анализ обобщенной тепловой схемы показывает ее широкие функциональные возможности в теплофизике, вообще, и в горной теплофизике, в частности.

3. Тепловые свойства фильтрующих сред. Температурные поля в капиллярно – пористых средах при массопереносе и периодическом нагреве

С помощью описанного экспериментального метода были исследованы в условиях массопереноса тепловые параметры коллекторов (песчаников и известняков) на образцах в виде плоских дисков диаметром 30 мм и высотой 10 – 15 мм. В качестве фильтрующейся жидкости использовалась вода.

Эксперименты выполнялись при движении флюида как в направлении периодического теплового потока, так и противоположном ему. При заданной фиксированной скорости ламинарной фильтрации жидкости через пористый образец в расположенном за ним

эталонном теле измерялись амплитуда и сдвиг фазы колебаний температуры. Одновременно определялось значение постоянной составляющей температуры.

На рис. 2 показаны зависимости безразмерных амплитуд и сдвигов фаз температурных колебаний от числа Pe, полученные расчетным путем и здесь же нанесены экспериментальные точки для исследованных образцов. Результаты измерения постоянной составляющей температуры в эталонном теле 3 представлены на рис. 3. Постоянная составляющая температуры убывает с ростом скорости фильтрации, направленной как в сторону теплового потока, так и противоположную ему, что связано с уносом тепла из системы движущейся жидкостью.

Как видно из рис. 2, в изученном диапазоне скоростей математическая (2.1) и физическая модели адекватны.

Вычисление численными методами по экспериментальным значениям амплитуд и сдвигов фаз колебаний температуры коэффициентов тепло- и температуропроводности образцов также показывает, что они не зависят от скорости фильтрации.

Таким образом, для исследованных образцов пород в измеренном диапазоне скоростей фильтрации (характерном для нефтепромысловой практики) можно пренебречь продольным коэффициентом эффективной теплопроводности, обусловленным флуктуацией поля скоростей в извилистых поровых каналах [6].

Вместе с тем, для некоторых сложнопостроенных структур при фильтрации жидкостей возможно и существенное отличие реального процесса тепломассопереноса от математической модели.

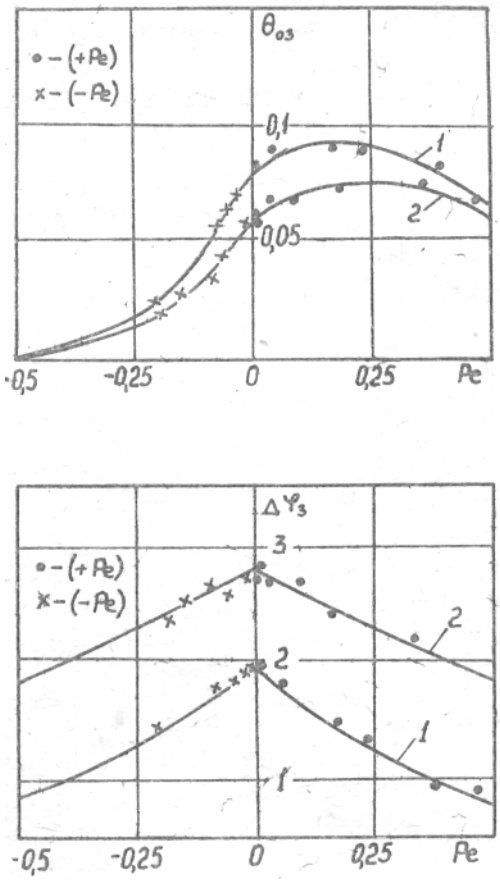


Рис. 2. Зависимости от безразмерной скорости фильтрации (Pe) безразмерной амплитуды θ_{03} и сдвига фазы $\Delta\varphi_3$ колебаний температуры в эталонном теле 3 (+Pe – фильтрация воды по направлению теплового потока, - Pe – против). Кривые – расчет, точки – эксперимент. Образцы: *1* – песчаник, $\omega = 2{,}69$, *2* – известняк, $\omega = 5{,}66$ [6] .

Особый интерес для практических приложений представляют периодические температурные поля в фильтрующей пористой среде. Процесс теплопередачи в этом случае имеет характерные особенности по отношению к кондуктивному теплопереносу.

В отсутствии массопереноса температурная волна, распространяющаяся вдоль оси X в полуограниченном пространстве, затухает, при этом ее амплитуда уменьшается по

экспоненциальному закону, а сдвиг фазы возрастает. Наложение массопереноса (в однотемпературном приближении со скелетом породы) изменяет температурное поле в капиллярно-пористой среде. Фильтрующаяся жидкость обусловливает дополнительный перенос тепловой энергии.

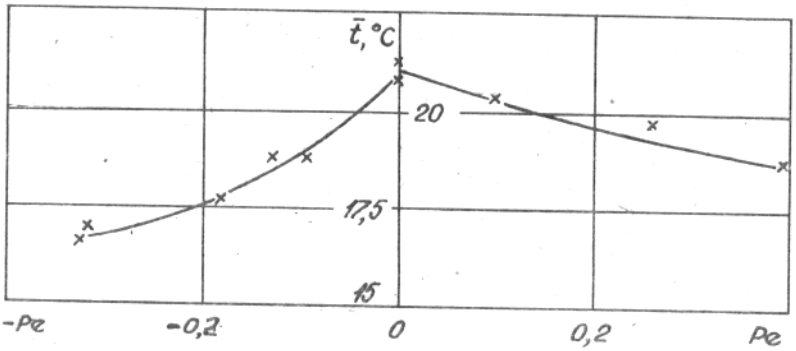


Рис. 3. Экспериментальная зависимость постоянной составляющей температуры в эталонном теле 3 от Pe.

В условиях периодического теплового потока, задаваемого нагревателем, в движущейся жидкости происходят колебания температуры. Если рассматривать только конвективный перенос тепла, то дифференциальное уравнение будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial F0} + \frac{A_2}{\Lambda_2} Pe \frac{\partial \theta_2}{\partial X} = 0, \tag{4}$$

где A_2 и Λ_2 – температуро-и теплопроводность среды, Pe – безразмерная скорость фильтрации, F_0 – число Фурье.

Решение этого уравнения запишется следующим образом:

$$\theta_2 = F(F_0 - \frac{\Lambda_2}{\mathrm{Pe} A_2} \mathrm{X}), \tag{5}$$

где F – произвольная функция.

Учтем соотношение:

$$\mathrm{F}(\mathrm{F}_0) = \mathrm{A} \cos(\omega \mathrm{F}_0). \tag{6}$$

Таким образом, безразмерная температура θ_2 движущейся жидкости будет определяться выражением.

$$\theta_2 = A \cos \omega \left[F_0 - \frac{\Lambda_2}{\mathrm{Pe}\, A_2} \mathrm{X} \right]. \tag{7}$$

Величина амплитуды колебаний температуры в потоке не зависит от координаты X, т.е. колебания будут незатухающими (в одномерном приближении). Сдвиг фазы с ростом Pe уменьшается. Увеличение скорости фильтрации жидкости в пористой среде (по направлению теплового потока) уменьшает релаксацию температурных колебаний и способствует росту их амплитуды по сравнению с амплитудой колебаний в неподвижной среде. Вместе с тем увеличение скорости движения флюида приводит к тому, что жидкость не успевает нагреваться, и это влечет за собой уменьшение амплитуды колебаний температуры в насыщенной пористой среде при массопереносе в направлении теплового потока.

Отмеченные противоположные тенденции приводят к появлению экстремума на кривой зависимости амплитуды колебаний температуры от безразмерной скорости фильтрационного потока Pe. Эти теоретические выводы подтверждаются полученными экспериментальными результатами.

При совпадении направлений фильтрационного и циклического теплового потоков с ростом скорости фильтрации амплитуда температурных колебаний в фиксированной точке среды увеличивается, что подтверждает открытие, сделанное Н.М.Фроловым в гидрогеосфере Земли. В лабораторном эксперименте, однако, рост амплитуды наблюдается только до определенных скоростей массопереноса, зависящих от частоты колебаний теплового потока, а с дальнейшим увеличением скорости фильтрации амплитуда колебаний температуры уменьшается (рис. 2).

Если фильтрационный поток направлен противоположно тепловому потоку, то θ_{03} резко уменьшается с ростом абсолютного значения безразмерной скорости Pe, т. е. наличие массопереноса в этом случае приводит к затуханию температурных колебаний в пористой среде.

В отличие от характера поведения амплитуды колебаний температуры θ_{03} в областях + Pe и -Pe сдвиг фазы $\Delta\varphi_3$ температурных колебаний не зависит от направления массопереноса и с ростом абсолютного значения Pe монотонно уменьшается.

Проанализируем периодические температурные поля в фильтрующей пористой среде, когда направления теплового потока и массопереноса совпадают.

На рис. 4 показаны построенные расчетным путем зависимости амплитуды колебаний температуры θ_{03} в плоскостях X =1,0; X = 1,5; X =2,0 полуограниченного тела от безразмерной скорости фильтрации (+Pe). С увеличением X величина θ_{03} уменьшается, однако характер влияния движения жидкости в пористом образце на колебания температуры сохраняется. В табл. № 1 приведены значения числа Pe, соответствующие максимальной амплитуде θ_{03max} для различных частот, величины θ_{03max}, а также отношение θ_{03max} к амплитуде при отсутствии фильтрации θ_{030}.

Таблица № 1

Числа Pe, соответствующие наибольшим амплитудам колебаний температуры θ_{03max} в плоскости X = 1,0 полуограниченного тела, и отношение $\theta_{03max}/\theta_{030}$ для различных частот колебаний теплового потока. Параметры расчета: Λ_1=1,0; A_1=1,0; Λ_2=1,52; A_2=1,1; υ=0; R=0,001; C=0,001; $\zeta_1=\zeta_2$=0,5; l=0,3·10^{-3}[6]

ω	P_e	θ_{03max}	$\theta_{03max}/\theta_{030}$
0,5	0,000	0,423	1,000
0,6	0,000	0,369	1,000
0,7	0,001	0,327	1,000
0,8	0,008	0,295	1,002
0,9	0,015	0,269	1,007
1,0	0,024	0,248	1,013
2,0	0,099	0,149	1,135
3,0	0,161	0,112	1,295
4,0	0,219	0,092	1,475
5,0	0,267	0,080	1,698
6,0	0,312	0,071	1,873
7,0	0,355	0,064	2,090
8,0	0,397	0,059	2,139
9,0	0,438	0,054	2,561
10,0	0,492	0,051	2,815
20,0	0,797	0,033	6,226
30,0	1,062	0,025	11,662
50,0	1,517	0,018	32,100

Из таблицы видно, что при малых ω (до 0,7) максимальная амплитуда колебаний температуры наблюдается при Pe = 0 и с увеличением скорости фильтрации θ_{03} убывает. В области больших частот колебаний теплового потока максимум амплитуды температу-

ры достигается при наличии массопереноса (Pe > 0), причем величины Pe, соответствующие наибольшим значениям переменной составляющей температуры, возрастают с частотой. Чем больше ω, тем больше относительное увеличение амплитуды колебаний температуры за счет массопереноса. Так, если при ω = 0,8 отношение $\theta_{03max}/\theta_{030}$ составляет всего 1,002, то для ω = 50 оно достигает величины 32,100 (при Pe = 1,517). Таким образом, усиление колебаний температуры в фиксированной точке гетерогенной пористой среды, подверженной периодическому нагреву, при одновременной фильтрации жидкости в направлении теплового потока наиболее значительно для диапазона больших частот. Последнее обусловлено тем, что здесь фильтрующаяся жидкость прогревается быстрее, так как скорость распространения температурных волн в среде пропорциональна $\sqrt{\omega}$. Температурные колебания в твердом скелете с увеличением частоты интенсивно затухают, и процесс теплопереноса в большей степени определяется переносом тепловой энергии движущейся жидкостью или вынужденным конвективным переносом, чем кондукцией.

Сближение кривых зависимостей амплитуды колебаний температуры для различных частот от скорости фильтрации при больших величинах Pe – свидетельство того, что теплоперенос в этой области в основном осуществляется вынужденной конвекцией.

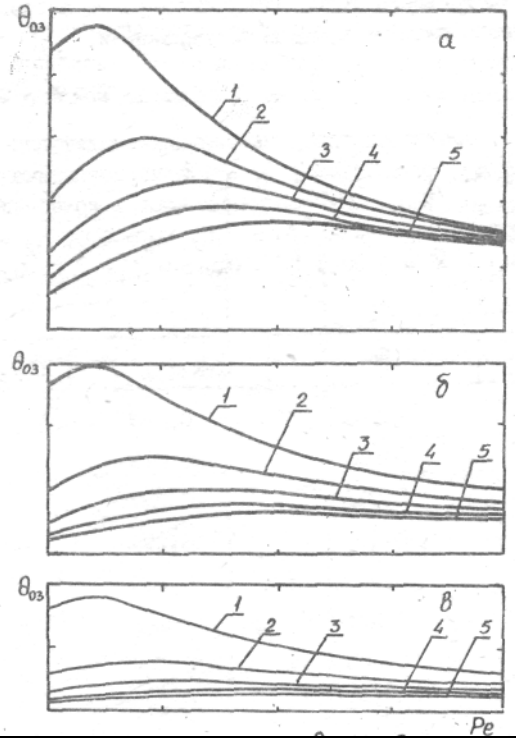


Рис. 4. Зависимости θ_{03} от Pe: а) X=1,0; б) X=1,5; в) X=2,0.
Шифр кривых: *1*-ω=2, *2*-ω=4, *3*-ω=6, *4*-ω=8, *5*-ω=10. Параметры тел: Λ_1=1, A_1=1, Λ_2=1,52, A_2=1,1 [6]

Степень увеличения амплитуды колебания температуры за счет массопереноса зависит от тепловых параметров пористой среды, насыщенной неподвижной жидкостью (рис. 5). С уменьшением A и Λ отношение $\theta_{03max}/\theta_{030}$ возрастает, т.е. наличие фильтрации в направлении теплового потока наиболее существенно сказывается, когда твердый скелет породы слабее участвует в теплообмене. Чем ниже значение A, тем выше величина скорости (Pe), при которой достигается максимальное значение амплитуды колебаний температуры и, наоборот, с уменьшением Λ величина безразмерной скорости, соответствующей максимуму амплитуды температуры, убывает.

В работе [8] рассмотрена возможность использования полученных результатов в создании расходомеров жидкостей и влагомеров (прибор для определения содержания воды в водонефтяной эмульсии).

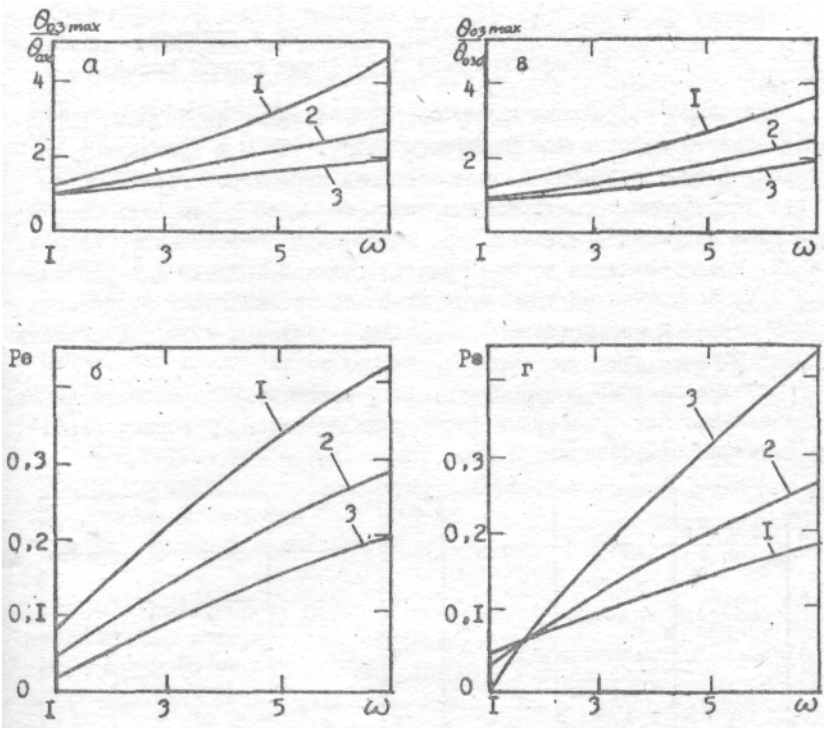


Рис. 5. Зависимости отношения максимальной амплитуды колебаний температуры θ_{03max} при Pe > 0 к амплитуде θ_{030} при Pe = 0 (а,в) и числа Pe, соответствующего θ_{03max} (б,г) от частоты колебаний теплового потока ω. Параметры: Λ_1=1; A_1=1; (а,б): Λ_2=1; A_2: *1* – 0,5; *2* – 1; *3* – 2; (в,г): A_1=1; Λ_2: *1* – 0,5; *2* – 1; *3* – 2 [6].

Вывод о применении термоанемометра периодического нагрева в качестве чувствительного элемента расходомера жидкости был сделан и в работах С.Н. Кравчуна [9, 10]. При этом он отмечал, что увеличение частоты позволяет расширить диапазон измерений в сторону больших скоростей, снижение – в область малых.

Литература

1. Филиппов Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомизд., 1984.- 104 с.

2. Кравчун С.Н., Липаев А.А. Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике. – Казань: «Казанский государственный университет», 2006.-208 с.

3. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. – М.: МГУ, 1970. – 240с.

4. Филиппов Л.П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах.-М.: Изд-во МГУ, 1967.-324 с.

5. Кравчун С.Н., Филиппов Л.П. О радиационном переносе тепла в углеводородах. - В кн.: Тепло- и массообмен в химической технологии. – Казань, 1985. -С.3-6.

6. Липаев А.А. Теплофизические исследования в петрофизике.-Казань: Изд-во КГУ, 1993.-147 с.

7. Липаев А.А. Метод температурных волн в системе контактирующих тел при исследовании фильтрующих капиллярно-пористых сред//Инженерно-физический журнал.-1991.-Т. 61.-№2.-С. 335-336.

8. Липаев А.А., Хисамов Р.С., Чугунов В.А. Теплофизика горных пород нефтяных месторождений. - М: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2003. - 304 с.

9. Кравчун С.Н. Исследование теплофизических свойств жидкостей методом периодического нагрева. -Дис. канд. физ.-мат. наук, М., 1983. -187 с.

10. Кравчун С.Н., Тлеубаев А.С. О возможности измерения теплофизических свойств жидкостей в потоках методом периодического нагрева. - М.: Инженерно-физический журнал, 1984.-Т. 46, №1- С.113-118.

11. Лаушкина Л.А. Исследование теплопроводности и теплоемкости изомеров углеводородов и сложных эфиров. - Дис. ... канд. физ.- мат. наук, М., 1984. -148 с.

12. Багинский А.В., Варченко А.А. Влияние терморадиации на теплопроводность в тонких слоях серой среды. – В кн. Теплофизические свойства веществ и материалов (под ред. С.С. Кутателадзе). – Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1979, с. 132-148.

13. Николаев С.А., Николаева Н.Г., Саламатин А.Н. Теплофизика горных пород. - Казань: Изд-во КГУ, 1987.-150 с.

14. А.С. 1797026 А 1 СССР МКН^5 G 01 № 25/18 Способ определения теплофизических свойств капиллярно-пористых сред в условиях фильтрации/ А.А. Липаев и В.А. Чугунов (СССР).-6 с: илл.

15. А.С. 1326975 СССР, МКИ^5 G 01 №25/18. Устройство для определения теплофизических свойств материалов/ А.А. Липаев, С.А. Николаев, Б.А. Яковлев (СССР). – 4 с: ил. опубл. БИ № 28.-1987.-с.158.

16. А.С. 1326975 А1 СССР, МКИ^5 G 01 №25/18. Устройство для определения теплофизических свойств материалов/ А.А. Липаев (СССР). - 4с: ил. опубл. БИ № 30.-1992.-С 174.

УДК 621.565.83:678.026.3

УСТРОЙСТВО ОХЛАЖДЕНИЯ И НАГРЕВА НА БАЗЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ПЕЛЬТЬЕ

Л. А. Темкин[1], М. Страндберг[2], К. Идла[2]

[1]Таллиннский технологический парк, [2]Таллиннский технический университет
Эстония, г. Таллинн

Для исследования физико-химических свойств антикоррозионных покрытий и создания новых качественных покрытий разработано и изготовлено на базе полупроводниковых термоэлементов Пельтье устройство охлаждения и нагрева с микропроцессорным управлением процессами выхода на заданный температурный режим и термостабилизации. Нагрев происходит по схеме термоэлектрического теплового насоса.

Химический процесс основан на пониженной температуре полимеризации, имеющей место на поверхности металла, защищаемого от коррозии. Возбудитель полимеризации наносится на охлаждаемую поверхность металла. Низкая температура полимеризации позволяет создать более плотное покрытие. С другой стороны, нагревание даёт возможность испарить растворимые остатки. Такое сочетание охлаждения и нагревания в одном процессе улучшает свойства противокоррозионного покрытия, предотвращая старение этого покрытия.

В работе приводятся результаты измерений температуры при охлаждении исследуемого образца, а также при одновременном охлаждении одной части образца и нагреве другой его части. На основе температурных измерений проведены расчёты мощности устройства при охлаждении и нагреве. Обсуждаются полученные результаты.

УДК 621.565.83:577.15

ИЗМЕРЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. А. Темкин[1], И. Ярвинг[2]

[1]Таллиннский технологический парк, [2]Таллиннский технический университет
Эстония, г. Таллинн

Морские организмы часто находятся в окружающей среде при температуре, близкой к нулю градусов Цельсия. Максимальная ферментативная активность этих организмов проявляется также при более низких температурах. Определение кинетических свойств (активности) ферментов возможно спектрофотометрическими методами при малых длинах волн в термостатированной системе.

Однако следует отметить, что системы охлаждения стандартных ультрафиолетовых спектрофотометров позволяют получить в рабочей измерительной камере температуру не ниже, чем + 4 °С, что недостаточно для детального изучения ферментативной активности.

С использованием полупроводниковых термоэлементов Пельтье было проведено понижение температуры в рабочей камере спектрофотометра до – 20 °С, что существенно расширило возможности проведения биохимических исследований.

Кроме того, для подготовки к измерениям и длительного хранения образцов был изготовлен микрохолодильник, представляющий собой охлаждаемую полупроводниковыми термоэлементами массивную алюминиевую болванку цилиндрической формы с прорезями для восьми специальных пробирок с образцами. Выход на заданный температурный режим и стабилизация температуры производятся автоматически, с помощью микропроцессора.

В работе приводятся результаты расчёта мощности охлаждающего устройства по измерениям температуры. Обсуждаются полученные результаты.

УДК 621.565.83:665.521

КРИОСТАТЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Л. А. Темкин[1], К. Анни[2]

[1]Таллиннский технологический парк, [2]Завод Биодизель Палдиски
Эстония, г. Таллинн

В портовых городах, где происходит перегрузка нефти и нефтепродуктов из железнодорожных цистерн в танкеры, необходимо исследовать физико-химические характеристики образцов из каждой цистерны и выдать сертификаты в соответствии с международными стандартами. Такие анализы проводятся в специализированных топливных лабораториях, которые работают не только в пунктах транзита, но и на предприятиях нефтехимического комплекса и на заводах биотоплив. При этом на заводах криостаты используются в технологическом процессе для постоянного контроля качества производимого продукта.

Необходимо проводить анализы температуры помутнения жидкости, температуры застывания, свойств фильтруемости при температурах до – 51 °С, в некоторых случаях – до – 67 °С.

Выпускаемые для этой цели некоторыми фирмами фреоновые холодильные машины выходят на рабочий режим до – 51 °С в течение нескольких часов, что весьма неудобно в лабораторной практике.

В Таллиннском технологическом парке для измерения характеристик топлив и масел была разработана, изготовлена и внедрена в эксплуатацию серия криостатов на базе полупроводниковых термоэлементов Пельтье с воздушным охлаждением. Выход на необходимый температурный режим и стабилизация температуры производятся с помощью микропроцессоров. Время замораживания образца от комнатной температуры до – 51 °С не превышает одного часа.

Все изготовленные криостаты выполнены по общей схеме и обладают близкими техническими характеристиками. В работе приводятся результаты испытаний одного из криостатов. Обсуждаются полученные результаты.

УДК 53.082.63

ЭТАЛОННЫЙ ГАЗОВЫЙ КАЛОРИМЕТР «КАТЕТ» НА ОСНОВЕ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ

Варганов В. П., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, Санкт-Петербург

Введение

В настоящее время энергия стала одной из важнейших ценностей, а задача по контролю качества топлив путем проведения надежных и достоверных измерений, а также проблема энергосбережения актуальна на двух уровнях: международном и внутреннем.

Требования к точности калориметрических измерений газообразных топлив, в частности, природного газа, непрерывно повышаются. Поэтому возрастает роль метрологической базы, обеспечивающей единство и надежность этих измерений, что неизбежно влечет за собой необходимость в совершенствовании государственного первичного эталона единицы энергии сгорания с целью расширения диапазона, увеличения точности измерений, расширения функциональных возможностей и увеличения производительности измерений.

Для решения поставленной задачи во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» разработан, изготовлен и исследован комплекс эталонной аппаратуры нового поколения, подготовленный к утверждению в качестве государственного первичного эталона единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания. В состав нового государственного эталона входит газовый калориметр нового поколения, реализующий абсолютный метод измерений объемной энергии сгорания газообразных топлив.

Газовый калориметр «Катет»

Газовый калориметр проточного типа “Катет” предназначен для воспроизведения единицы объемной энергии (теплоты) сгорания различных газов и газовых смесей.

Метод измерения базируется на изотермическом режиме. Прямые измерения тепловых эффектов производятся методом компенсации. Такие измерения при определенных условиях могут быть достаточно точными и хорошо воспроизводимыми, особенно, если для компенсации теплоты, выделяющейся в результате экзотермических реакций, используют эффект Пельтье.

Отличительная черта нового газового калориметра – принципиально новая конструкция измерительного преобразователя, предназначенного для конверсии тепловой энергии сгорания газа в электрическую энергию. Ядром преобразователя является тепловая труба (термосифон), работающая в стационарном режиме, и осуществляющая полную утилизацию тепла, выделяющегося в процессе сгорания газа. Для определения расхода горючего газа также используется новый способ измерения. Поскольку измерения производятся абсолютными методами, калориметр не требует градуировки и калибровки.

Устройство калориметра

Калориметр состоит непосредственно из калориметрического блока и двух стоек с электронными приборами и аппаратурой газоподготовки (рис. 1).

Составные части калориметра объединены в следующие блоки:

– измерительный преобразователь; – блок дозирования; – блок насыщения кислорода парами воды; – блок термостатирования газов; – блок поджига; – термостат; – блок регулирования, управления и измерения; – блок защиты.



Рис. 1. Общий вид калориметра

Измерительный преобразователь служит для преобразования всей выделяющейся при сжигании газа тепловой мощности в электрическую мощность. Коэффициент преобразования 1 Вт/Вт [1].

Блок дозирования обеспечивает возможность установления требуемых расходов горючего газа, кислорода и аргона и поддержания их постоянства с необходимой точностью. Значения расходов каждого газа определяются так, чтобы обеспечивалась полнота сгорания газа и чтобы при этом в горелке выделялась тепловая мощность, необходимая для проведения измерений с требуемой точностью.

Блок насыщения кислорода парами воды необходим для достижения условий измерения высшей теплоты сгорания.

Блок термостатирования газов обеспечивает постоянную температуру (25 ºС) всех газов на входе в горелку. Дополнительная функция блока термостатирования – изоляция измерительного преобразователя от окружающей среды.

Блок поджига необходим для автоматического зажигания горючего газа.

Термостат обеспечивает требуемые условия работы измерительного преобразователя, блоков насыщения и термостатирования.

Блок регулирования, управления и измерения предназначен для контроля основных параметров, автоматического поддержания изотермического режима измерительного преобразователя, управления переходами с одного режима на другой, управления процессом измерений, сбора результатов измерений, первичной их обработки, вывода информации на дисплей и сохранения результатов для их дальнейшего анализа.

Блок защиты обеспечивает безопасную работу калориметра в непрерывном автоматическом режиме. Питание калориметра отключается в случае возникновения недопустимых отклонений от заданного режима. Повторное включение возможно только вручную.

Устройство измерительного преобразователя

Основную проблему при создании изотермического газового калориметра представляло неравномерное распределение температуры в камере сгорания. Разность температур достигает при этом нескольких сотен градусов, что делает невозможным непосредственную компенсацию теплоты сгорания с применением эффекта Пельтье. Эта проблема была решена в результате применения комплексной калориметрической методики [2].

Для реализации этой методики в качестве основы конструкции калориметра избрали тепловую трубу, специфическим свойством которой является высокая теплопровод-

ность, с одной стороны, возможность сбора рассеянной на большой поверхности теплоты и концентрирования ее на весьма ограниченной заданной поверхности, с другой стороны.

С помощью тепловой трубы появилась возможность обеспечить поглощение теплоты, выделяющейся при сгорании газа в зоне испарения, превращения этой теплоты в теплоту парообразования, практически без потерь и с высокой скоростью передавать тепло из зоны испарения в зону конденсации, где осуществляется компенсация теплоты конденсации с использованием эффекта Пельтье.

В зоне испарения А тепловой трубы (рис. 2) размещены регулирующий нагреватель для нагревания рабочей жидкости до ее температуры кипения и газовая горелка. Испарившаяся рабочая жидкость через транспортную зону В поступает в зону конденсации С, а конденсат снова возвращается в зону испарения А. В зоне конденсации С размещены элементы Пельтье, предназначенные для отвода теплоты, выделяющейся при конденсации избыточного количества пара рабочей жидкости. Паровые пространства всех трех зон соединены между собой.

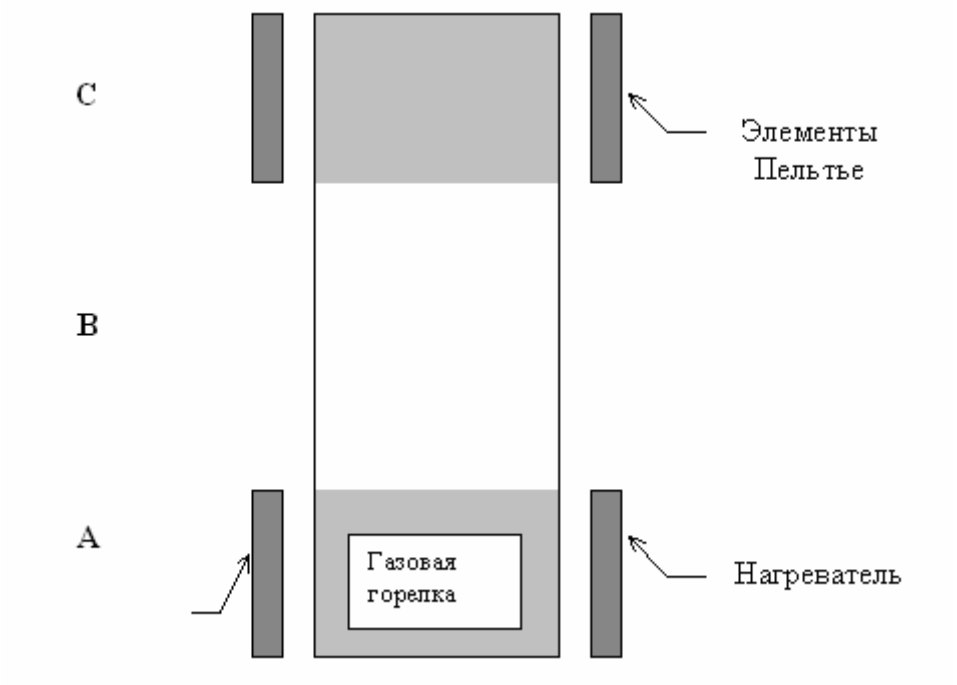


Рис. 2. Принципиальная схема тепловой трубы

Изотермические условия обеспечиваются путем автоматического поддержания постоянства температуры кипения рабочей жидкости, в качестве которой был выбран фреон – 11. Выбор фреона был обусловлен, прежде всего, двумя обстоятельствами. Во–первых, он не горюч, что при работе с газовой горелкой важно с точки зрения пожаробезопасности. Во–вторых, в нем удачно сочетается температура кипения, близкая к нормированным 25°С, и небольшая, по сравнению с водой, теплота испарения. Его свойства при нормальных условиях: температура кипения – 23,7 ^{0}С, плотность – 1,487 г/см^3, удельная теплота испарения – 182 кДж/кг.

Устройство измерительного преобразователя показано на рис. 3.

Газовая горелка (1) размещается в теплообменнике (2). По своей конструкции теплообменник близок к известным камерам сгорания, применяемым в промышленных газовых калориметрах. Теплообменник размещен в зоне испарения термосифона (3) и погружен в теплоноситель, в качестве которого используется фреон. В этой же зоне размещен и регулирующий нагреватель (4). Температура кипения фреона измеряется термометром (5), размещенным непосредственно в объеме теплоносителя. Батарея элементов Пельтье (6) находится на противоположном конце термосифона. Элементы Пельтье размещены в специальной полости, образующей зону конденсации (7). Температура пара теплоноси-

теля измеряется термометрами (8), (10), по одному из которых и производится регулирование.

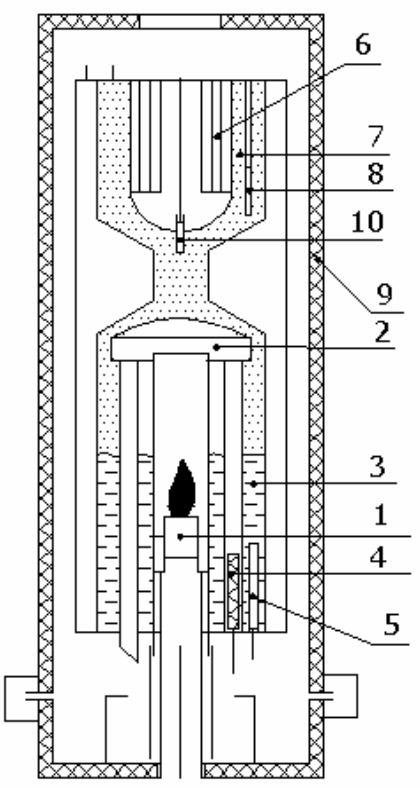


Рис. 3 Устройство измерительного преобразователя

Вывод образующейся при сгорании воды и других продуктов сгорания осуществляется по боковым трубкам, окружающим центральную трубу теплообменника, как в промышленных калориметрах. Конденсат собирается в приемнике, расположенном под термосифоном и служащим гидрозатвором, и по мере накопления отводится из калориметра. Газообразные продукты сгорания поднимаются вдоль наружной стенки термосифона в зазоре между термосифоном и окружающей его оболочкой (9), предназначенной для уменьшения тепловых потерь, и отводятся наружу через верхнее отверстие этой оболочки.

При выборе конструкции измерительного преобразователя, помимо прочего, преследовались две цели:

– исключение тепловых потерь, как в зоне испарения теплоносителя, так и в зоне конденсации;

– максимальное подобие потоков теплоносителя из зоны испарения в зону конденсации при двух режимах работы:

– одного регулирующего нагревателя (“холостой ход“);

– при включенном дополнительном источнике тепла.

Таким дополнительным источником может быть газовая горелка или электрический нагреватель, используемый при проведении опытов для доказательства правильности измерений тепловой мощности.

Методика измерений объемной теплоты сгорания газов на газовом калориметре «Катет»

При работе горелки, выделяющей тепловую мощность $P_{Q,}$ система регулирования изменяет мощность регулирующего нагревателя ($P_{тек}$) так, что суммарное значение мощ-

ности, выделяемой обоими источниками тепла, остается постоянным и равным исходной мощности нагревателя ($P_{исх}$):

$$P_{исх} = P_Q + P_{тек.} \quad (1)$$

Таким образом, тепловая мощность, выделяющаяся в ходе сгорания газа (P_Q), определяется как разность между исходным значением мощности регулирующего нагревателя и значением мощности этого же нагревателя при работающей горелке:

$$P_Q = P_{исх} - P_{тек} \quad (2)$$

Основным требованием при измерении тепловой мощности P_Q, выделяющейся на регулирующем нагревателе, является долговременная стабильность (постоянство) суммарной тепловой мощности $P_{исх}$ при заданном уровне термостатирования.

При сохранении всех других условий термостатирования $P_{исх}$ должна оставаться неизменной, не зависимо от того, включен ли только основной нагреватель или наряду с ним имеются еще другие источники тепловой энергии, размещенные в зоне испарения тепловой трубы. Правильность измерения тепловой энергии, выделяемой такими источниками, будет в первую очередь определяться степенью соблюдения этого требования.

Расчет высшей объемной энергии сгорания H исследуемого газа проводится по формуле:

$$H = P_Q / G, \quad (3)$$

где G – расход исследуемого газа, л/ч.

Значения мощности регулирующего нагревателя в каждый момент времени сохраняются в виде численного массива в файле с результатами опыта. Для обработки полученных данных с целью получения значений $P_{исх}$ и $P_{тек}$ используется алгоритм линейной аппроксимации функций методом наименьших квадратов, реализованный в программе обработки результатов измерений.

В соответствии со «Способом измерения расхода газа при выдаче его из замкнутой емкости» (патент № 2383867) расход исследуемого газа определяется по формуле [3]

$$G = Q_{p0} \frac{V}{p_0}, \quad (4)$$

где Q_{p0} – скорость изменения давления газа в замкнутой емкости при нормальном давлении $p_0 = 101325$ Па;

V – значение объема замкнутой емкости, полученное гравиметрическим методом.

Постоянство требуемого расхода выдаваемого газа в течение всего времени измерений обеспечивает регулятор массового расхода газа Bronkhorst EL-FLOW (Mass Flow Meter/Controller) с цифровой системой управления Bronkhorst Hi-Tech E-7000, входящий в состав калориметра.

Скорость изменения давления газа в замкнутой емкости Q_p вычисляется по формуле:

$$Q_p = \frac{\Delta p}{\Delta t}, \quad (5)$$

где Δt – промежуток времени между измерениями, c; Δp – изменение давления газа в емкости за время Δt, Па.

Значения давления газа в замкнутой емкости в каждый момент времени измеряются при помощи преобразователя давления измерительного АИР-20/М2, и сохраняются в виде численного массива в файле с результатами опыта. В программе обработки результатов измерений с целью получения значений скорости изменения давления газа в замкнутой емкости в каждый момент времени используется алгоритм сплайн – аппроксимации функций $p(t)$ (давления газа в замкнутой емкости от времени). Для последующего нахождения скорости изменения давления газа в замкнутой емкости при нормальном давлении

(Q_{p0}) используется алгоритм линейной аппроксимации функций методом наименьших квадратов.

Анализ погрешностей воспроизведения единицы объемной энергии сгорания

В состав калориметра входят современные прецизионные приборы для управления процессом измерений, проведения первичных вычислений, определения состояния измерительного преобразователя и отображения результатов работы калориметра. Использование прецизионных приборов и устройств позволило минимизировать неисключенные систематические погрешности при проведении калориметрических опытов.

Для минимизации случайных погрешностей, которые обусловлены внешними температурными воздействиями на измерительный преобразователь, он изолирован от окружающей среды водяной рубашкой, через которую циркулирует вода из термостата. Вода имеет температуру, практически равную температуре наружной стенки преобразователя. Для дополнительной теплоизоляции водяной рубашки был сделан специальный защитный чехол с наполнителем из фольгированного пенополистирола. Дополнительный защитный чехол имеет и замкнутая емкость, из которой подается газ во время опыта.

Для контроля температуры измерительного преобразователя и помещения во время опыта к системе сбора информации подключен ряд термометров сопротивления. Их показания могут отслеживаться оператором в режиме реального времени.

Сотрудниками лаборатории калориметрии был выполнен анализ погрешностей и неопределенностей при воспроизведении единиц объемной теплоты сгорания различных газов. Результаты исследований приведены в табл. 2 и 3.

В результате исследований установлено, что СКО результата измерений объемной энергии сгорания H высокочистого метана (с молярной долей основного компонента не менее 99,95 %) не превышает $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ при шести независимых измерениях.

Таблица № 2

Составляющие неисключенной систематической погрешности

	Источники НСП:	Значение
1	Измерение мощности тепловыделений регулирующего нагревателя при выключенной горелке	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
2	Измерение мощности тепловыделений нагревателя в процессе горения газа	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
3	Измерение расхода газа	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
3.1	Измерение объема замкнутой емкости	$3 \cdot 10^{-4}$
3.2	Измерение скорости изменения давления газа в замкнутой емкости	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, доверительная граница суммарной погрешности и расширенная неопределенность (с учетом коэффициента охвата $k=2$ и доверительной вероятности $p=0{,}95$) результата измерений объемной теплоты сгорания газов на калориметре «Катет» не превышает $14 \cdot 10^{-4}$ в рабочем диапазоне $10 \div 50$ МДж·м$^{-3}$.

Результаты исследований газового калориметра «Катет»

Результаты измерений высшей объемной теплоты сгорания, а также значения погрешностей и неопределенностей полученных значений для различных газов представлены в табл. 3. Исследуемыми газами являлись: высокочистый метан (99,95 % мол.), смеси метана (89,2 % и 76,4% мол.) с азотом. С каждым газом проводилось по 6 калориметрических опытов.

Таблица № 3

Результаты исследований газового калориметра «Катет»

Определение	Основной компонент газовой смеси и его объемная доля, %	Среднее значение	S_0 $\cdot 10^4$	Θ_0 $\cdot 10^4$	Δ_P $\cdot 10^4$	u_A $\cdot 10^4$	u_B $\cdot 10^4$	U_P $\cdot 10^4$
Высшая объемная энергия сгорания, МДж/м^3(*)	CH_4 - 99,95 %	37,09	4,0	6,2	11,7	4,0	4,4	11,9
	CH_4 - 89,2%	33,07	3,1	6,2	10,2	3,1	4,4	10,8
	CH_4 - 76,4%	28,33	4,4	6,2	12,4	4,4	4,4	12,4

* Значение высшей объемной энергии сгорания, установленное при давлении 101,325 КПа, температуре 298,15 К и объеме газа, приведенном к давлению 101,325 КПа и температуре 293,15 К.

Заключение

Лабораторией калориметрии ВНИИМ им. Д. И. Менделеева разработан и исследован газовый калориметр «Катет» нового поколения. Данный калориметр реализует абсолютный метод измерений, не требует градуировки и калибровки.

По своим метрологическим и техническим характеристикам калориметр «Катет» находится на уровне прецизионных калориметров других стран, в частности, новых газовых калориметров, созданных в Германии (ПТБ) и во Франции (LNE). Калориметр представлен к утверждению в составе государственного первичного эталона единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания. Внедрение эталона обеспечит повышение точности измерений объемной энергии сгорания в промышленности.

Литература

1. ЖПХ, 2001,Т.74, с.1489-1493.Александров Ю.И., Варганов В.П., Зарге С. «Конструкция и исследование газового калориметра для абсолютных измерений теплоты сгорания природного газа».
2. Александров Ю.И. Патент RU № 2085924 C1 (1997) Б. И. 1997. №21. «Изотермический способ измерения энергии сгорания топлива и других органических соединений».
3. Варганов В.П. Патент на изобретение RU 2383867 C1, 10.03.2010. «Способ измерения расхода газа при выдаче его из замкнутой емкости».

УДК 532.77

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Бондаренко В. Л.
Московский государственный технический университет им. Н.Е. Баумана

Валякин В. Н.
ООО «Айсблик», г. Одесса

Троценко А. В., Валякина А. В.
Одесская государственная академия холода

Смеси являются рабочими телами газоразделительных установок и низкотемпературных рефрижераторных систем. Для выделения из смесей отдельных компонентов высокой чистоты методами криогенной техники, проектирования систем охлаждения необходимы сведения по растворимости газов в жидкостях. Разработанные на сегодняшний день теоретические модели решения задач растворимости не в состоянии обеспечить надежные данные. Ограниченное количество достаточно изученных бинарных смесей, по которым возможен расчет многокомпонентных, с увеличением разнообразия рабочих тел требует новой экспериментальной информации об их термодинамических свойствах.

Разработанная и созданная нами установка (рис. 1) служит для исследования парожидкостных равновесий и объёмных соотношений в широком интервале составов и ориентирована на изучение растворимости газов в жидкостях при больших разбавлениях. Она реализует синтетический и статический методы исследования и позволяет осуществлять равноточные измерения в диапазоне температур 77 ÷ 450 К и давлений 0,01 ÷ 15 МПа. Измерительной ячейкой 17 установки служит цилиндрический нержавеющий сосуд объёмом 15 $см^3$ с магнитной мешалкой, заключённый в медную оболочку и помещённый в медный блок с секционными нагревателями на его цилиндрической поверхности. Поддержание температуры блока постоянной, с ошибкой 0,005 К, и выравнивание её по высоте осуществляется аналоговыми регуляторами. Датчиками отклонения температур от заданных служат медный термометр сопротивления и дифференциальная термопара. Охлаждение блока без создания осевых градиентов осуществляется двумя навитыми на медную обечайку медными змеевиками, в которых выкипает жидкий азот, откачиваемый из сосуда Дьюара . Измеряется температура блока с помощью откалиброванного в МПТШ 90 с погрешностью 0,01 К платинового термометра сопротивления ТСВ-2-1 универсальным цифровым вольтметром В-7-78/1 со сканером и соответствует температуре ячейки, с ошибкой не превышающей 0,02 К. Давление в ячейке определяется той же измерительной системой, датчиком которой является тензопреобразователь 16, заполненный ртутью до метки на стекле разделительного сосуда 14. Датчик и другие тензопреобразователи 6,7,17,12,25, используемые для измерений и взаимного контроля, в установленном виде калибруются по грузопоршневым манометрам 21 МП6, МП60, МП600, класса 0,05.

Содержание компонентов в жидкой фазе определяется весовым и объемным методами. Общий состав смеси вычисляется по значениям масс компонентов, полученных ± 1 мг из разницы масс соответствующих баллонов 9, взвешенных на аналитических весах АДВ-200 до и после заправки вещества в ячейку.

По значениям масс компонентов и известному объёму ячейки в точке кипения с погрешностью 0,2 % определяется плотность насыщенной жидкой фазы.

При исследовании растворимости по общему составу находится конечный состав жидкой фазы, по которому уточняются промежуточные. Промежуточные составы разбав-

ленного раствора образуются дозированным введением газообразного компонента в нижнюю часть ячейки с растворителем. В этом случае количество введенного газообразного компонента с погрешностью 2…5% определяется по падению его давления в заправочных линиях с учетом зависимости массы газа от величины сигнала тензопреобразователя 7 (6), полученной опытным путем. При определении состава жидкой фазы учитывается также количество летучего компонента в паровой.

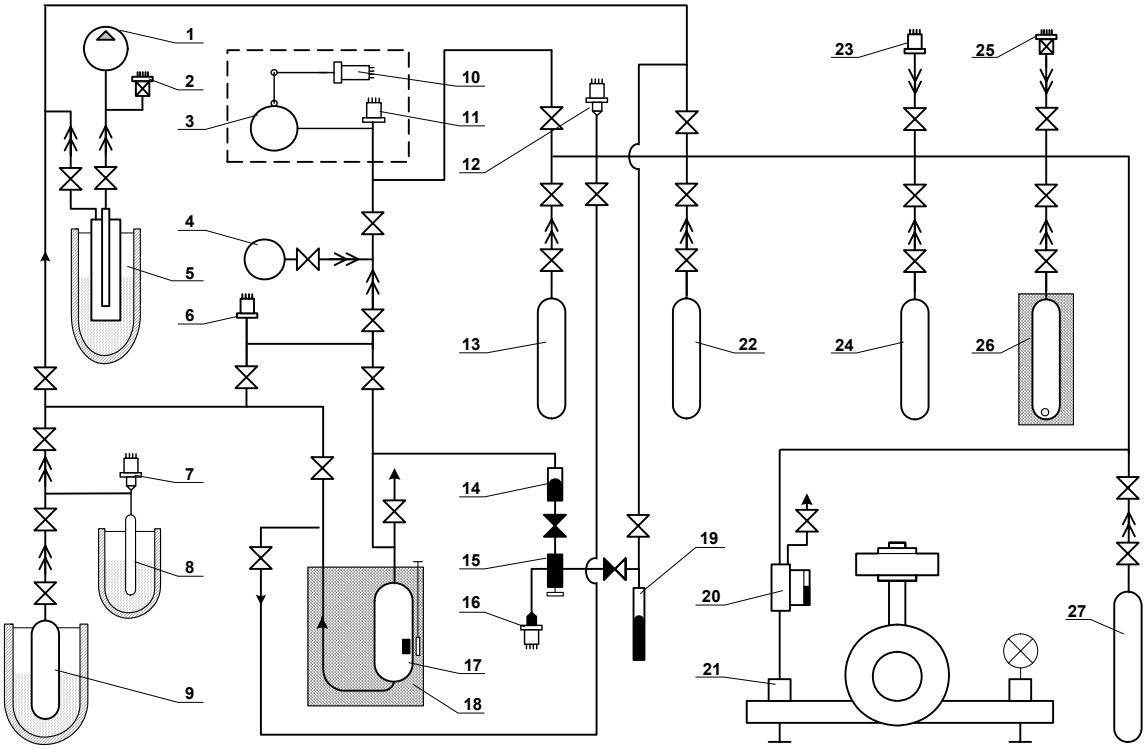


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 − вакуумный насос; 2, 25 − термопарный преобразователь давления; 3 − мерная ёмкость; 4 − расширительный сосуд; 5 − азотная ловушка (криогенный насос); 6, 11, 23 − тензопреобразователь давления ДД-2,5; 7 − тензопреобразователь давления Д 100; 8 − термокомпрессор (крионасос); 9, 24− мерный баллон; 10 − преобразователь массы С-05; 12, 16 − тензопреобразователь давления Д16; 13 − баллон с газом; 14 − разделительный сосуд; 15 − вытеснитель ртути; 17 − камера равновесия; 18 − криостат; 19 − сборник ртути; 20 − азотно-масляный разделитель; 21 − грузопоршневой пресс-манометр; 22 − баллон с жидкостью; 26 − баллон с ПГС; 27 − баллон с азотом.

Паровая (жидкая) фаза отбирается с заданным расходом в предварительно свакуумированные соединительные линии и расширительный сосуд 4, термостатируется и подаётся в мерную ёмкость 3, объёмом V равным 0,05 литра до давления величиной 0,05÷0,3 ата. Массы проб смеси $m_{см}$ и чистых компонентов m_1, m_2 определяется с погрешностью 0,2÷1% при фиксированной температуре и одинаковых давлениях $P_{см}=P_1=P_2$, измеренных с ошибкой 0,1%. Масса смеси в таких условиях, также как и молекулярная масса, аддитивно зависит от содержания N компонентов с массами m_1, m_2. Состав отобранной газообразной пробы, с погрешностью 3÷0,3 моль/моль, определяется из выражения $N = \dfrac{m_{см} - m_2}{m_1 - m_2}$ или $N = \dfrac{1/P_{см} - 1/P_2}{1/P_1 - 1/P_2}$, при одинаковых массах проб в мерном объёме $m_{см}=m_1=m_2$.

Надежность измерения состава пробы таким способом периодически проверяли по поверочным газовым смесям, приготовленным весовым методом в термостатированном баллоне 26 с мешалкой. Соответствие состава измеренной пробы составу фазы проверяли при измерениях в жидкой фазе, близкой по составу к известному общему.

Надёжность наших измерений в области температур кипения жидкого азота оценивалась в процессе исследования растворимости Ne в N_2 при сравнении их с результатами других авторов [1, 2]. В более высокотемпературной области исследовалась бинарная смесь природных веществ C_2H_4-$C_4H_{10,}$ отличающаяся достаточно большой разницей молекулярных масс компонентов, существенной зависимостью сжимаемости летучего компонента от давления и являющаяся перспективным рабочим телом низкотемпературных холодильных машин [3]. Парожидкостные равновесия и объемные соотношения в смеси подробно изучены авторами работ 4, 5, однако, они охватывают лишь область критических температур выше 273 К. Нами проведены исследования фазовых равновесий при температурах 253÷173 К и сделаны качественные оценки составов фаз при более низких температурах, где жидкая фаза, вплоть до затвердевания, остается гомогенной, а смесь неазеатропной. При температурах 283,15 К, 303,15 К , 322 К изучена растворимость C_2H_4 (99,88 %) в C_4H_{10} (99,95 %). Результаты измерения давлений и составов паровой фазы, полученных при температурах 273,15 К, 283,15 К больше согласуются с данными приведенными в работе [4], в которой, как и в нашем случае, известна чистота веществ и приняты меры по удалению летучих примесей.

Литература

1. Скрипка В.Г., Лобанова Н.Н. Фазовые и объёмные соотношения при низких температурах и высоких давлениях. // Труды «ВНИИкриогенмаш». 1971. Вып.13. С. 90−103.
2. Скрипка В.Г., Дыхно Н.М. Растворимость гелия и неона в жидких кислороде, азоте и аргоне. // Труды «ВНИИкимаш». 1964. Вып.8., М., С. 163−179.
3. Наер В.А., Роженцев А.В. Влияние массы заправки смесью хладагентов на рабочие характеристики низкотемпературной холодильной машины. // Холодильная техника и технология. 2008. №1. С. 28−39.
4. Ефремова Г.Д., Сорина Г.А. Фазовые и объемные соотношения в системе этилен-бутан. // Химическая промышленность. 1960. №6. С. 503−510.
5. Rainwater J. C.; Lynch J. J. A nonlinear correlation of high pressure vapor-liquid equilibrium data for ethylene + butane showing inconsistencies in experimental compositions. // Int. J. Thermophys. V15 (1994). P. 1231−1239.

УДК 536.629

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

Чернышова Т. И., Каменская М. А.

Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г.Тамбов

Разработана информационная технология (ИТ), позволяющая оценивать состояние метрологических характеристик средств неразрушающего контроля (НК), а также их метрологическую стабильность и метрологическую надежность.

При испытаниях средств НК на стабильность, срок проведения испытаний должен совпадать с длительностью их эксплуатации. Это приводит к увеличению времени испытаний, следовательно, увеличивает длительность проектирования средств НК, а также, приводит к повышению экономических издержек. При использовании разработанной ИТ не требуется проводить длительные эксперименты по определению долговременной стабильности метрологических характеристик (МХ) средств НК. В основе ИТ лежит математическое моделирование нестационарных случайных процессов изменения во времени метрологических характеристик исследуемых средств НК с использованием аппарата аналитико-вероятностного прогнозирования. ИТ позволяет произвести анализ различных математических моделей средств НК, получить данные об исследуемой метрологической характеристике, позволяющие построить математическую модель изменения во времени этой МХ, установить контрольные временные сечения, и в конечном итоге определить метрологическую надежность исследуемого средства НК. Информационная технология предусматривает выбор оптимального математического описания процессов изменения метрологических свойств средств НК, исходя из возможного вида математических моделей (ММ). Наличие минимальной погрешности аппроксимации является критерием для выбора ММ в каждом конкретном случае. Результаты прогнозирования исследуемой МХ приводятся в виде таблиц, определяющих значения параметров закона распределения исследуемых метрологических характеристик. Также ИТ позволяет получить графические зависимости, которые способствуют наибольшей наглядности.

В ИТ реализована технология оценки МПИ для эксплуатируемых средств НК. Она предусматривает использование различных расчетных зависимостей с учетом вида используемой математической модели изменения во времени МХ.

Созданная информационная технология позволяет получать достаточное количество статистических данных о процессах изменения во времени МХ проектируемых средств НК за существенно малые промежутки времени обеспечивая, таким образом, возможность получить наиболее полную информацию о метрологической стабильности средств НК. На основании полученной информации может быть разработана научно обоснованная методология оценки МПИ, которая сократит число поверок и профилактических работ, уменьшив тем самым материальные и трудовые затраты на организацию и проведение поверочных мероприятий.

УДК 536.2

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ И УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ ПЛОСКИХ СЛОЕВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Богоявленский А. И., Платонов А. С., Ханков С. И.

СПбГУ ИТМО
Россия, Санкт-Петербург

В связи с повышением актуальности определения теплоизоляционных характеристик ограждающих конструкций (ОК) зданий возрастает потребность в разработке методов измерения удельных тепловых сопротивлений (УТС) разных типов ОК. Дистанционная диагностика зданий с помощью тепловизоров позволяет регистрировать фильтрацию воздуха через щели в оконных рамах, но для определения теплоизоляционных свойств несущих конструкций ОК необходимо использование контактных методов. Известные методы применяются в отопительный сезон и не могут использоваться в летний период, что требует применения методов с дополнительным подогревом. В стенах со значительными УТС и большими объемными теплоемкостями на единицу площади поверхности стационарный тепловой режим может устанавливаться в течение нескольких суток [1, 2]. Поэтому возникает необходимость разработки ускоренных методов измерений, позволяющих определить величину УТС в нестационарном тепловом режиме. Нами разработан метод измерений УТС ОК зданий и сооружений [3], который исследован экспериментально на уменьшенных моделях ОК, представляющих собой плоские слои теплоизоляционных материалов из пеноплекса.

Этот метод измерений УТС имеет следующие преимущества:

- метод всесезонный, то есть может использоваться в любое время неотопительного периода, в том числе, летом;
- метод всепогодный;
- метод скоростной, то есть не требует подготовительного периода для выхода в стационарный тепловой режим, что позволяет снизить длительность измерений с нескольких суток до нескольких часов;
- метод минимально затратный и универсальный для типовых конструкций ОК.

Суть метода заключается в том, что на одной из поверхностей стены закрепляется источник температурного напора в виде плоского теплообменника с трубопроводом или поверхностный электрический нагреватель с заранее установленной стационарной температурой. После этого определяется время, за которое на противоположной поверхности стены наблюдается приращение температуры относительно начальной до ~2К. По заданному температурному напору на одной поверхности стены и по времени возникновения перегрева на противоположной поверхности определяется температуропроводность, а по нему и удельное тепловое сопротивление исследуемой стены. Этот метод эффективен для однослойной однородной стенки, однако и для трехслойной стены с внутренним теплоизоляционным слоем удается таким методом измерить УТС с некоторой погрешностью (~10%), что вполне достаточно для практики.

Исходной математической моделью является одномерное нестационарное температурное поле с граничными условиями I рода на одной поверхности и граничными условиями III на противоположной поверхности плоского слоя [4].

Задача решалась при следующих допущениях:

1. Температурное поле в исследуемой стенке одномерное, что достаточно строго реализуется в случае, когда размеры нагреваемой зоны на поверхности стенки больше толщины стенки.
2. Нагреватель – источник температурного напора вводится в соприкосновение с нагреваемой поверхностью стенки быстро и с обеспечением хорошего теплового контакта, что позволяет задать на этой поверхности стенки мгновенное установление температурного напора.
3. Начальное температурное поле в стенке равномерное, причем ее начальная температура равна температуре окружающей среды.
4. Теплофизические параметры материала стенки не зависят от температуры.

Метод определения УТС r в $м^2К/Вт$ действителен в рамках принятых допущений и основан на использовании соотношения

$$r = \frac{L}{\lambda} = \frac{L}{ac_0};\ a = \frac{L^2}{\tau_1}Fo_1, \qquad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала исследуемого слоя, Вт/(мК); a – коэффициент температуропроводности материала слоя, $м^2/с$; c_0 – объемная теплоемкость материала слоя, $Дж/(м^3К)$; L – толщина слоя, м; Fo_1 – характеристическое значение критериального числа Фурье, соответствующее времени τ_1.

При измерениях осуществляется нагрев одной из поверхностей стенки (назовем ее внутренней) до температуры $t_в$, что соответствует температурному напору на нагреваемой внутренней поверхности $\vartheta_0 = t_в - t_c$, где t_c – начальное значение температуры по всей толщине стенки, ^oC. Пластина постепенно прогревается, и через некоторое время τ_1, фиксируемое в эксперименте, начинает расти температура на наружной поверхности стенки. Перегрев на наружной поверхности стенки относительно начальной температуры и температуры окружающей среды $\Delta t = t_н - t_c$ монотонно возрастает во времени.

Значение Fo_1, характеризующее первую стадию прогрева, определяется величинами температурного напора ϑ_0 на нагреваемой внутренней и перегрева Δt на наружной поверхностях, что можно описать зависимостью в безразмерных переменных:

$$Fo_1 = Fo_1(\theta_0, \Delta\theta);\ \theta_0 = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_m};\ \Delta\theta = \frac{\Delta t}{\vartheta_m}, \qquad (2)$$

где ϑ_m – характеристическое значение температурного напора, принятое равным $\vartheta_m = 100К$.

На основе аналитического решения краевой задачи были проведены исследования температурных полей в переходном тепловом режиме до момента сквозного прогрева стенки, но задолго до установления стационарного теплового режима. Установлено, что в интервале изменений температурного напора $20К \le \vartheta_0 \le 80К$ и перегрева $0{,}5К \le \Delta t \le 2К$ удается получить универсальную обратную зависимость (2) в виде

$$Fo_1 = k_1(1 + k_2\Delta\theta);\ k_1 = 0{,}048\theta_0^{-0{,}18},\ k_2 = 28{,}4\theta_0^{-0{,}38}. \qquad (3)$$

Технически данный способ реализуется с использованием проточного теплообменника, нагреваемого водой до заданной температуры, который по достижении стационарной температуры вводится в тепловой контакт с внутренней поверхностью исследуемого слоя. На поверхности слоя, противоположной нагреваемой, установлены датчики температуры, которые позволяют измерять зависимость $\Delta t(\tau)$. По этой зависимости определяется коэффициент температуропроводности с использованием формулы (1), в которую для каждого момента времени τ_1 подставляется значение Fo_1 вычисленное по формуле (3).

С использованием данного метода были проведены экспериментальные исследования. В модельном эксперименте вместо реальной ограждающей конструкции использовались слои пеноплекса-35 с толщинами 3 и 5 см. В двух случаях набирались двухслойные

образцы, в которых первый слой имел толщину 5 см, а второй слой – 5 и 3 см. Измеряемые образцы укладывались горизонтально на дополнительный лист пеноплекса.

Температурный напор на нагреваемой поверхности создавался с помощью предварительно прогретого проточного теплообменника – медного квадратного листа с напаянным на одну из его поверхностей изогнутым медным трубопроводом. Сторона листа равна 0,6 м, площадь совпадает с площадью измеряемых образцов. Среднее значение температурного напора составляло $\vartheta_0 \approx 28$К; колебания температуры теплообменника относительно среднего значения в процессе эксперимента не превышали 1,5К. По достижении стационарного уровня температуры теплообменника он устанавливался горизонтально своей плоской поверхностью (противоположной той, на которую напаян трубопровод) на верхний слой исследуемого пеноплекса. На противоположных поверхностях исследуемых слоев пеноплекса значения перегревов относительно начальной температуры t_c измерялись проволочными медь-константановыми термопарами. При этом термопары оказывались размещенными между плотно уложенными слоями пеноплекса в центральной зоне (на пересечении диагоналей квадратных листов).

После обработки данных измерений получены следующие результаты. В первом эксперименте определенные значения коэффициента температуропроводности $a \cdot 10^7$ м^2/с составили: для одного слоя толщиной 5 см – 5,7, для двухслойной системы общей толщиной 10 см – 6,2. Во втором эксперименте для одного пятисантиметрового слоя – 6,3; для двух слоев общей толщины 8 см – 5,8. Сравним полученные результаты со справочными данными. Теплофизические параметры пеноплекса-35 имеют следующие значения [5, 6]: λ = 0,032 Вт/(мК); $c_0 = 5{,}44 \cdot 10^4$ Дж/(м^{3}К) (удельная теплоемкость с=1650 Дж/(кгК), плотность ρ = 33 кг/м^3). Вычисленное по этим данным значение коэффициента температуропроводности равно: $a = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$ м^2/с. Принимая это значение за номинальное и сопоставляя его с экспериментально полученными значениями, можно видеть, что среднее отклонение измеренных значений от номинального составляет ~4%, а максимальное отклонение не превышает ~7%.

Величина УТС может быть определена по полученной нами эмпирической формуле:

$$\begin{gathered} r = \frac{A_0 \tau_1}{L c_0} \varphi(\vartheta_0, \Delta t_1); \quad \varphi = \frac{1+\theta}{1+(1-\theta)\Delta\theta}; \\ \theta = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_x}; \quad \Delta\theta = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_x}; \quad \vartheta_x = 200\text{К}; \ \Delta t_x = 2\text{К}. \end{gathered} \tag{4}$$

Постоянный коэффициент A_0 равен, в зависимости от задаваемых единиц времени τ_1, $A_0 = 14$ с$^{-1}$ = 840 мин$^{-1}$ = 5 104 час$^{-1}$.

Исследования погрешностей полученных аппроксимационных формул относительно исходных численных расчетов показали, что они не превышают 5% для диапазона изменения перегревов $30 \le \vartheta_0 \le 70$К.

Длительность начальной стадии нагрева может быть определена из соотношения

$$\tau_1 = \frac{L^2 c_0}{A_0 \varphi \lambda} = \frac{L^2}{A_0 \varphi a}. \tag{5}$$

Предлагаемый метод измерений УТС может быть применен в частных случаях для трехслойных ОК. Исследования, проведенные на основе аналитических и численных расчетов, показали, что конечная искомая зависимость $r(\vartheta_0, \Delta t_1, \tau_1)$ в диапазоне $0{,}5\text{К} \le \Delta t_1 \le 2\text{К}$ может быть представлена в виде аналитической формулы

$$r = \frac{1}{Fo^*} \frac{\tau_1}{L c_0}; \quad Fo^* = A\left\{1 + B\vartheta_0^{-n}\left[\Delta t_1 - 0{,}5 + C\vartheta_0^{-m}\right]\right\}; \tag{6}$$

где Fo^* - критериальное число Фурье, характеризующее время достижения величины перегрева Δt_1.

Для типового случая, когда толщины каждого из слоев равны друг другу, внешние слои состоят из кирпичной кладки с известным коэффициентом теплопроводности λ_1 = 0,47 Вт/(м·К), а внутренний слой состоит из теплоизоляционного материала с коэффициентом теплопроводности в пределах изменения $0{,}03 \le \lambda_2 \le 0{,}47$ Вт/(м·К), коэффициенты в формуле (6) описываются следующими соотношениями:

$$A = 0{,}0017\frac{1}{\lambda_2} + 0{,}0134;\ B = 0{,}096\frac{1}{\lambda_2} + 5{,}1;\ C = 1{,}1\lambda_2 + 3;$$
$$n = 0{,}75;\ m = 0{,}65, \qquad (7)$$

Исследования погрешностей полученной аппроксимационной формулы для Fo^* относительно исходных численных расчетов показали, что они не превышают 10% для диапазона изменения перегревов $30 \le \vartheta_0 \le 70$К.

Практическое использование расчетных формул для обработки результатов измерений ограничено необходимостью априорной информации о величине λ_2.

Для практического использования можно рекомендовать соотношение

$$\left(\frac{2}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right)^{-1} = \frac{c_0 L^2}{\tau} Fo^*. \qquad (8)$$

По измеренной зависимости $\Delta t_1(\tau)$ на ее линейном участке и при изначально заданных значениях λ_1 и c_0, подставив в соотношение для Fo^* (6) выражения (7), можно определить коэффициент теплопроводности слоя теплоизоляции λ_2, и величину УТС. Это позволяет проводить исследования с большой экономией времени для типового случая, когда необходимо оценить качество теплоизоляции неразрушающим методом. Такие измерения могут быть проведены всего за ~12 часов, тогда как подготовительный период стационарного метода измерений может составить несколько суток.

Отдельно исследовался вопрос о влиянии внешних условий теплообмена на наружной поверхности ОК, а также температуры окружающей среды (воздуха за пределами здания). Исследования показали, что при теплоизоляции участка наружной поверхности с помощью листа пеноплэкса влияние скорости ветра и температуры воздуха на показания датчика температуры между наружной поверхностью стены и листом пеноплэкса практически незначимо. Однако в этом случае остается возможность измерения температур только контактным датчиком. В случае отсутствия такой теплоизоляции при относительно благоприятной погоде измерения времени возникновения перегрева на противоположной поверхности может осуществляться дистанционно. В этом случае возможно использование тепловизора, который позволит обнаружить контраст температур на участке поверхности, противоположном нагреваемой изнутри зоне. Это избавляет от необходимости осуществлять монтажные работы на внешних поверхностях стен зданий. При этом такой метод может использоваться либо в устойчивую погоду, либо требует внесения поправок на скорость ветра и температуру окружающего воздуха с учетом его влажности.

Литература

1. ГОСТ 7076-94. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.
2. Богоявленский А.И., Исаков П.Г., Платонов А.С., Ханков С.И. Методы измерения удельного теплового сопротивления ограждающих конструкций // Строительные материалы. 2007. №6. с. 45-47.

3. Абрамова Е. В., Богоявленский А. И., Платонов А.С. и др. Устройство для измерения теплофизических характеристик (варианты). Патент РФ № 54193 на полезную модель, приоритет 19.12.2005, публ. 10.06.2006, МПК G01N 25/18 (2006.01).
4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967, 600 с.
5. Система нормативных документов в строительстве. Свод правил по проектированию и строительству. Проектирование тепловой защиты зданий. СП 23-101-2000. Издание официальное. Государственный комитет Российской Федерации по строительству и жилищно-коммунальному комплексу (Госстрой России). М.: 2001. 96 с.
6. Физические величины: Справочник/А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

УДК 536.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наумчик И. В., Полупан А. В., Шевченко А. В.
Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского
Россия, Санкт-Петербург

Развитие ядерных и космических технологий приводит к необходимости создания универсальных теплоизолирующих материалов и покрытий, сочетающих в себе низкую теплопроводность со стойкостью к разрушению как при криогенных, так и при высоких температурах.

С этой целью проведены экспериментальные исследования эффективной теплопроводности и теплоемкости перспективных теплоизоляционных материалов для следующих материалов:

1. Теплоизоляционный перлитобетон состава ПБ-3.
2. Теплозащитный материал ТЗМК-10, изготавливаемый в соответствии с ТУ 1-596-117-86.
3. Теплозащитный материал ТЗМК-23, изготавливаемый в соответствии с ТУ 1-596-117-86.
4. Теплозащитный материал ФК-75.

1. Экспериментальное определение теплопроводности перспективных теплоизоляционных материалов методом неограниченного цилиндрического слоя.

Среди многочисленных методов определения эффективной теплопроводности был выбран метод неограниченного цилиндрического слоя [1], который был использован при создании экспериментальной установки для исследования теплоизоляционных материалов (ТИМ), на которую был получен патент РФ [2]. Установка позволяет экспериментально определять тепловые характеристики ТИМ до 1100 К с теплопроводностью менее 0,1 Вт/(м·К). Теплопроводность определяется на образцах цилиндрической формы с осевым каналом, внутри которого находится источник тепла. Торцы образца заглушены шайбами из теплоизоляционного материала с термическим сопротивлением не ниже термического сопротивления свода исследуемого цилиндрического образца. Образец имеет соотношение длины к внешнему диаметру не менее 6:1. Шайбы, установленные на торцах цилиндрического образца, осевых каналов не имеют. Цилиндрическая форма образца, размещение источника тепла внутри осевого канала образца, а также установка шайб на торцах образца позволяет, во-первых, снизить неравномерность температурного поля внутри осевого канала до уровня не более 2 - 3 % по отношению к значению температуры в средней части канала; во-вторых, уменьшить, по сравнению с другими методами, неучитываемые тепловые потери из зоны подвода тепла.

Исследование ТИМ проводится путем определения перепада температуры на стенке цилиндрического образца в режиме стационарного теплообмена с окружающей средой при известной мощности теплового потока. Тепловой поток, направленный перпендикулярно к внутренней и наружной поверхностям цилиндрического образца, создавался за счет источника тепла, помещенного внутри осевого канала образца.

На рис. 1 представлена упрощенная схема экспериментальной установки для исследования ТИМ, а на рис. 2 – ее общий вид.

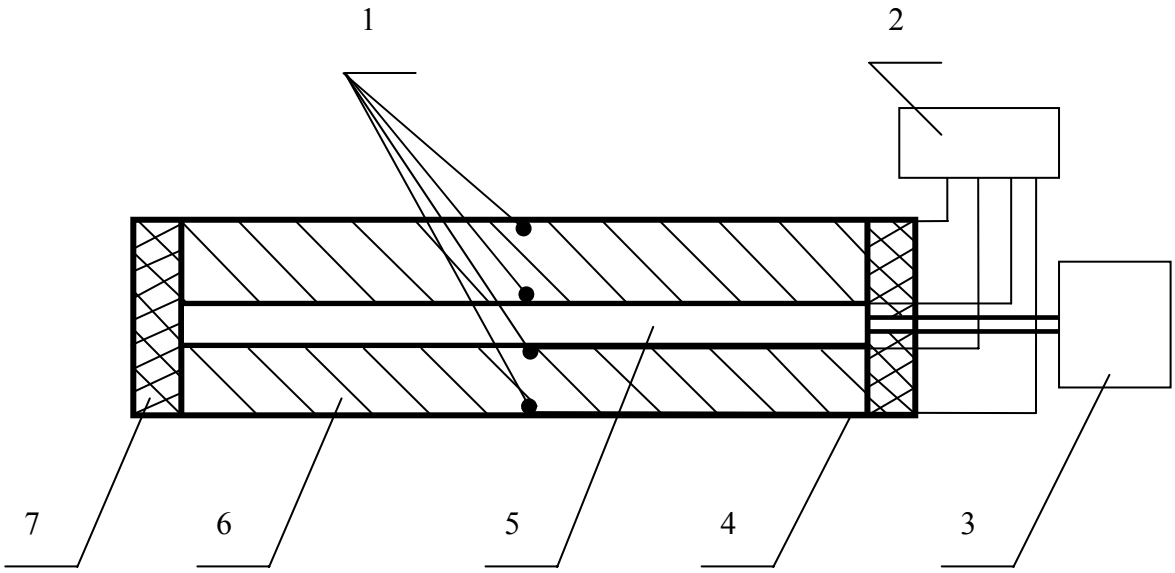


Рис. 1. Схема измерения теплопроводности:
1 – термопреобразователи хромель-алюмелевые; 2 – прибор для измерения термо-ЭДС;
3 – источник постоянного тока; 4 – медный футляр; 5 – электронагреватель;
6 – образец; 7 – торцевые заглушки



Рис. 2. Общий вид установки для определения теплопроводности

После достижения на горячей стороне образца заданной температуры, она поддерживается на достигнутом уровне до окончания испытания с нестабильностью не более ± 3 ºС.

Распределение считается стационарным, если в течение 1 ч нестабильность температуры горячей и холодной сторон образца не превышает ± 3 ºС. Затем через каждые 10 - 15 мин в течение 1 ч производятся следующие замеры – измерение температуры на внешней и внутренней сторонах образца с помощью термопреобразователей и устройства регистрации развиваемой источником тепла мощности, температура холодных спаев термопреобразователей определяется по термометру с ценой деления шкалы не более 0,1 ºС.

Измерения считаются законченными, если четыре последовательных измерения теплового потока с разбросом от среднего его значения – не более 4 %.

Данный метод, как правило, позволяет найти из опыта только величину теплопроводности при фиксированных значениях температуры. Полная температурная зависимость строилась по данным этих фиксированных значений.

Теплопроводность исследуемого материала вычисляется по уравнению теплопроводности для цилиндрической стенки

$$Q = \frac{2\pi l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \lambda \ (T_1 - T_2),$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К);
R_2 – внешний радиус цилиндрического образца, м;
R_1 – внутренний радиус цилиндрического образца, м;
T_2 – температура наружной поверхности цилиндрического образца, К;
T_1 – температура внутренней поверхности цилиндрического образца, К.

Вычисленное значение теплопроводности относится к температуре срединного цилиндрического слоя образца

$$T_{\text{ср}} = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{\ln \frac{R_2 + R_1}{2R_1}}{\ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

На рис. 3 представлены полученные значения теплопроводности для перлитобетона ПБ-3, ТЗМК-10, ТЗМК-23, ФК-75.

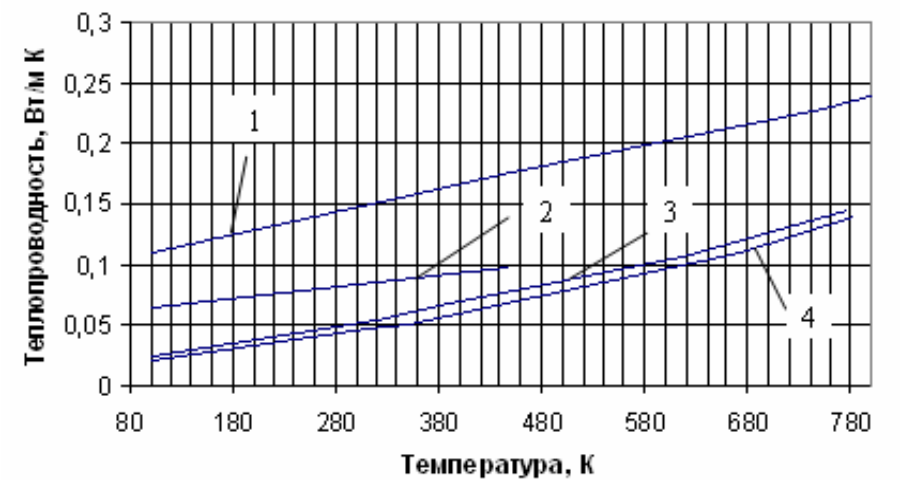


Рис. 3. Зависимость теплопроводности различных материалов от температуры срединного слоя образца:
1 – для материала ПБ-3; 2 – для материала ФК-75;
3 – для материала ТЗМ-23; 4 – для материала ТЗМК-10

Таким образом, с помощью данной установки можно проводить исследования теплоизоляционных материалов с теплопроводностью менее 0,1 Вт/(м·К). Верхний температурный предел использования установки равен 1100 К. Погрешность измерения составляет не более 11 %.

Результаты экспериментов показывают, что зависимость теплопроводности от температуры в исследуемом диапазоне температур носит характер, близкий к линейному, причем при увеличении температуры λ возрастает достаточно интенсивно (≈ в 7 раз)

$$\lambda = \lambda_0(1+bt),$$

где λ_0 – значение теплопроводности при 0 °С;
b – постоянный для данного материала коэффициент.

В результате получили следующие уравнения:
– для ФК-75 – $\lambda = 0{,}1425(1+0{,}0006842 \cdot t)$;
– для ПБ-3 – $\lambda = 0{,}0825(1+0{,}0014315 \cdot t)$;
– для ТЗМК-23 – $\lambda = 0{,}049(1+0{,}0021265 \cdot t)$;
– для ТЗМК-10 – $\lambda = 0{,}0395(1+0{,}0024506 \cdot t)$.

Таким образом, необходимо учитывать характер зависимости $\lambda(T)$ при расчете теплопритоков через изоляцию типа ТЗМК, ПБ и ФК.

2. Определение удельной теплоемкости.

В основу методики положен ГОСТ 23250-78 [3].

Удельная теплоемкость в выбранном температурном интервале калориметрического опыта вычисляется из уравнения теплового баланса.

Для учета теплоты, поглощаемой во время опыта самим калориметром, а также для учета тепловых потерь в уравнение теплового баланса вводится значение водяного эквивалента калориметра.

Водяной эквивалент калориметра – это количество дистиллированной воды в граммах, которое при изменении температуры на 1°С поглощает такое же количество теплоты, что и калориметр.

Водяной эквивалент калориметра определялся предварительно экспериментальным путем с помощью медного эталона с известным значением теплоемкости.

Установка для определения удельной теплоемкости (рис. 4) включает:

– электропечь для нагрева до заданной температуры капсулы с образцом или эталона;

– калориметр, представляющий сосуд Дьюара емкостью 2000 мл, помещенный в опорный водонепроницаемый цилиндрический кожух без дна с теплоизоляционной крышкой, имеющей прорезь для нити подвеса капсулы и паз для установки термометра Бекмана. В калориметр с дистиллированной водой во время опыта опускается для остывания нагретая капсула с образцом или эталон;

– метастатический термометр Бекмана со шкалой 5°С с ценой делений шкалы 0,01 °С для измерения температуры калориметра и холодных спаев термопары с точностью до 0,01 °С;

– водонепроницаемую цилиндрическую капсулу для образца испытываемого материала, которая представляет собой бронзовый стакан с навинчивающейся крышкой. Между фланцами крышки и стакана установлена прокладка из паронита, обеспечивающая водонепроницаемость капсулы;

– эталон для определения водяного эквивалента калориметра. Эталон с соответствующими размерами изготовлен из меди по ГОСТ 859-78 со сквозным отверстием диаметром 2 мм для нити подвеса и гнездом диаметром 3 мм и глубиной 25 мм для термопары;

– проградуированную хромель-копелевую термопару из проволоки диаметром 0,2 мм по ГОСТ 1790-77 для измерения температуры капсулы с образцом или эталона в электронагревателе;

– измеритель термо-ЭДС термопреобразователя капсулы – электронный цифровой вольтметр по ГОСТ 22261-76, обеспечивающий измерение температуры нагретой капсулы с образцом или эталона с точностью до 0,15 °С;

– сосуд Дьюара емкостью 1 л для термостатирования холодных спаев термопары;

– автотрансформатор для питания электронагревателя переменным или постоянным током;

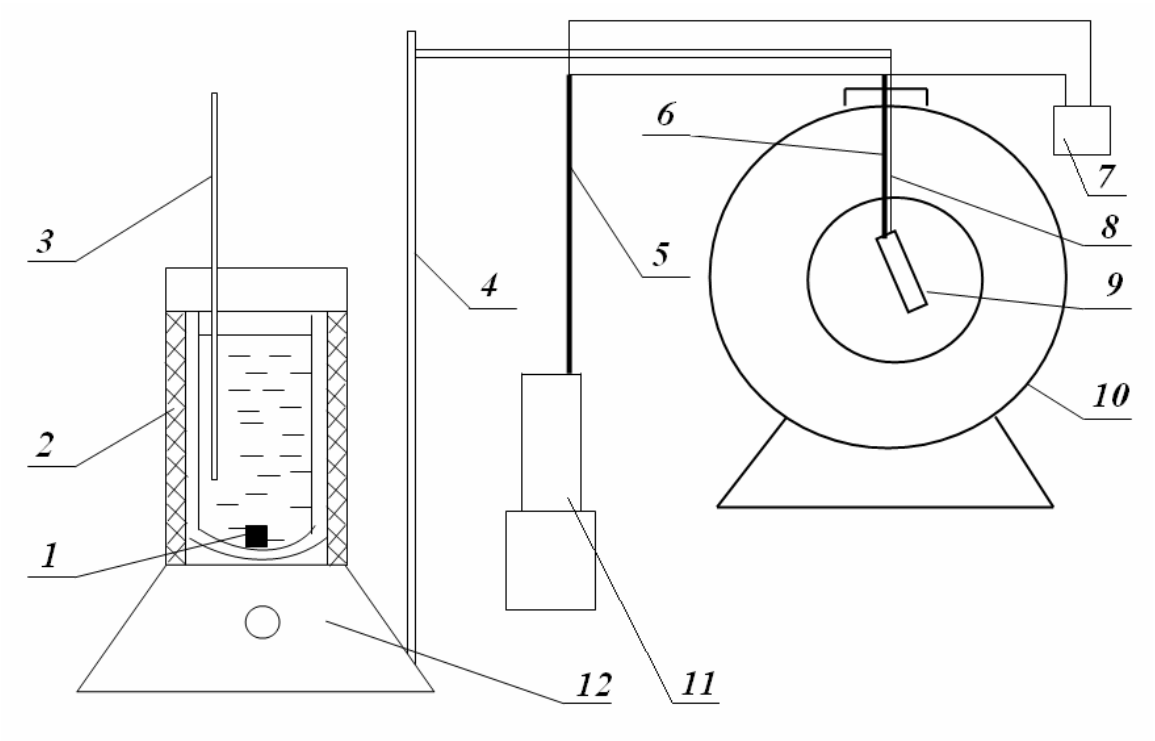


Рис. 4. Схема установки для определения удельной теплоемкости:
1 – стержень магнитной мешалки; 2 – термостат; 3 – термометр Бекмана; 4 – штатив; 5 – холодный спай термопары; 6 – горячий спай термопары; 7 – милливольтметр; 8 – нить подвеса; 9 – капсула с исследуемым материалом; 10 – электропечь; 11 – сосуд Дьюара; 12 – магнитная мешалка

– секундомер С-1-2а по ГОСТ 5072-72 для отсчета времени опыта с точностью до 1 с.

Для определения удельной теплоемкости исследуемого материала капсула с образцом и вставленной термопарой (присоединенной к измерителю термо-ЭДС) подвешивается в центре электронагревателя на нейлоновой нити. Электронагреватель включается на нагрев до температуры 110 °С. Капсула с образцом выдерживается в термостате при выбранной температуре в течение 2 часов. За 15 мин до извлечения капсулы с образцом из термостата включается магнитная мешалка, и через каждые 5 мин с точностью до 0,01°С проводится регистрация температуры калориметра. Временные интервалы между замерами температуры фиксируются по секундомеру. Замер температуры калориметра с находящейся в нем капсулой проводится с интервалом в 1 мин в течение 20 мин. При определении водяного эквивалента калориметра температура измеряется в течение 10 мин.

Водяной эквивалент E с точностью до 0,1 г вычисляется по формуле

$$E = \frac{M_э C_э \left(t_в - t_р\right)}{C_ж \left(t_р - t_0\right)} - M_ж ,$$

где $M_э$ – масса эталона, г;
$C_э$ – удельная теплоемкость материала эталона, ккал/(кг·°С) или Дж/(кг·К);
$t_в$ – температура нагретого эталона, °С;
$t_р$ – равновесная температура калориметра, °С;
$C_ж$ – удельная теплоемкость дистиллированной воды, равная 1 ккал/(кг·°С) или 4187 Дж/(кг·К);
t_0 – температура калориметра в момент погружения эталона, °С;
$M_ж$ – масса дистиллированной воды, г.

Удельная теплоемкость C с точностью до 0,01 ккал/(кг·°С) или с точностью до 10 Дж/(кг·К) вычисляется по формуле

$$C = \left[\frac{\left(M_{ж} + E\right) C_{ж} \left(t_{р} - t_{0}\right)}{t_{в} - t_{р}} - M_{к}\ C_{к} \right] : M_{0},$$

где $t_{в}$ – температура нагретой капсулы с образцом, °С;
$M_{к}$ – масса капсулы, г;
$C_{к}$ – удельная теплоемкость материала капсулы, ккал/(кг·°С) или Дж/(кг·К);
M_{0} – масса образца, г.

Некоторые результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица № 1

Теплоемкость ТЗМК-10

$M_э$, г	$M_ж$, г	$C_э$, Дж/(кг·К)	$C_ж$, Дж/(кг·К)	$t_в$, К(°С)	$t_р$, К(°С)	$t_о$, К(°С)	Е, г	$M_к$, г	$M_о$, г	$C_к$, Дж/(кг·К)	$t_р$, К(°С)	$t_о$, К(°С)	$t_в$, К(°С)	С, Дж/(кг·К)
87,4	989,1	391,9032	4187	358 (85)	292,4(19,4)	291,9(18,9)	525,9	178,4	44	888,4814	294,35 (21,35)	292,4 (19,4)	358 (85)	814,45

Полученные результаты по определению теплопроводности и теплоемкости удовлетворительно согласуются с данными, содержащимися в соответствующих ТУ или представленными изготовителями.

Результаты испытаний показали, что материалы ТЗМК-10 и ТЗМК-23 близки по своим теплоизоляционным свойствам и значительно лучше материала ФК-75 во всем диапазоне исследуемых температур. Материалы ТЗМК-10 и ТЗМК-23 обладают высокой теплостойкостью и размерной стабильностью во всем диапазоне исследуемых температур. Материал ФК-75 обладает удовлетворительной теплостойкостью на воздухе до 300 °С, в защитной оболочке – до 500 °С. Выше этих температур ФК-75 обладает неудовлетворительной теплостойкостью. Материалы ПБ-3 обладают удовлетворительной теплостойкостью и размерной стабильностью во всем диапазоне исследуемых температур. При проведении исследований по определению теплопроводности ПБ-3 было обнаружено, что при температуре более 800°С происходила термическая деструкция структуры материала. Деструкция сопровождалась потерей прочности материала (при этом образец темнел) и его частичном разрушении после выдержки в течении суток на атмосферном воздухе (при этом образец темнел еще больше).

На основании анализа полученных результатов по тепловым характеристикам можно рекомендовать материалы ТЗМК-10 и ТЗМК-23 в качестве элементов теплоизоляции в исследуемом диапазоне температур, а материал ПБ-3 – с ограничением верхнего температурного предела (не более 800-900 °С).

Список литературы

1. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. - М.: Энергия, 1969. - 392 с.

2. Установка для исследования теплопроводности теплоизоляционных материалов // Пеньков М.М., Ведерников М.В., Наумчик И.В. и др./ Патент на изобретение № 2289126. Зарегистрировано 10.12.2006.

3. ГОСТ 23250-78. Материалы строительные. Метод определения удельной теплоемкости. - М.: Изд-во стандартов, 1979. - 9 с.

УДК 535.324

ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОВОДА

Гурашкин А. Л., Старостин А. А., Уймин А. А., Ермаков Г. В.

Институт теплофизики УрО РАН
Россия, Екатеринбург

Измерения показателя преломления проводились для исследования фазового состояния среды и для определения кривых сосуществования в смесях, для исследования диффузионных процессов и процессов тепломассопереноса, для изучения поведения сред, находящихся вблизи критической точки [1]. Определенные преимущества имеют оптоволоконные датчики для относительных измерений показателя преломления в условиях ограниченного доступа.

Для исследований жидкости в перегретом состоянии используется «пузырьковая камера» [2]. Стеклянный толстостенный капилляр с внутренним диаметром 1,2 мм заполняется исследуемой жидкостью и помещается в блок термостатирования. Под давлением, исследуемая система нагревается до заданной температуры. Диапазон устанавливаемых температур составляет до 200^{O}C, а давлений – до 2 МПа. Переход в перегретое состояние осуществляется быстрым понижением давления до заданного с мощью электромагнитного клапана. Объем перегреваемой жидкости составляет 0,06 см^3, а погрешность измерения по температуре – 0,1 ^{O}C. Определение момента вскипания автоматизировано. Применение капилляра в качестве рабочей ячейки затрудняет оптические измерения показателя преломления в описанной установке обычными методами и приборами.

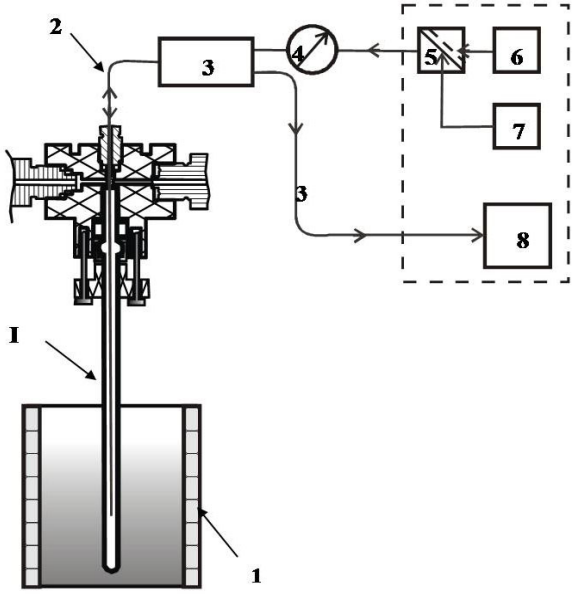


Рис.1. Схема установки: I-измерительная ячейка, 1 блок термостатирования; 2 – оптоволоконный зонд, 3 – Y разветвитель (splitter), 4– аттенюатр, 5 – сумматор, 6 – источник 1310 нм, 7 - источник 1550 нм, 8 – фотоприемник.

Для одновременного исследования теплофизических и оптических свойств перегретой жидкости в состав установки включен оптоволоконный измерительный элемент. Принцип действия волоконно-оптического рефрактометра (торцевого рефлектометра) состоит в прецизионном измерении интенсивности излучения, отраженного от сколотого

торца одномодового волоконного световода (френелевское отражение). Коэффициент отражения **R** зависит от эффективного показателя преломления основной моды световода $\mathbf{n_{eff}}$, а также от показателя преломления $\mathbf{n_{ext}}$ среды, в которую помещен торец световода, в соответствии с формулой Френеля:

$$\mathbf{R = [(n_{eff} - n_{ext})/(n_{eff} + n_{ext})]^2}.$$

В качестве источника излучения используется широкополосный светоизлучающий диод с центральной длиной волны 1.3 или 1.55 мкм. Стабилизация выходной мощности источника излучения, а также использование малошумящего фотоприемника позволяет проводить высокоточные измерения в течение длительного времени. Эффективный показатель преломления $\mathbf{n_{eff}}$ для различных световодов может отличаться, поэтому предварительно проводятся калибровочные операции с эталонными средами, в качестве которых могут быть воздух или жидкость с известными свойствами. Применение оптоволоконного зонда позволяет измерить коэффициент преломления жидкости с погрешностью 10^{-3}-10^{-4} [1] при размещении чувствительного элемента в капилляре. Для проведения измерений собрана оптическая схема, включающая источники излучения, фотоприемник, сумматор, аттенюатор, разветвитель, оптоволоконный зонд. Измерения проводятся относительным методом с использованием калибровки по эталону (воздух, н-гексан в нормальных условиях). В опыте измеряется коэффициент отражения от свободного торца оптоволоконного зонда, помещаемого в капилляр. Доля отраженного излучения меняется в зависимости от изменения показателя преломления исследуемой жидкости.

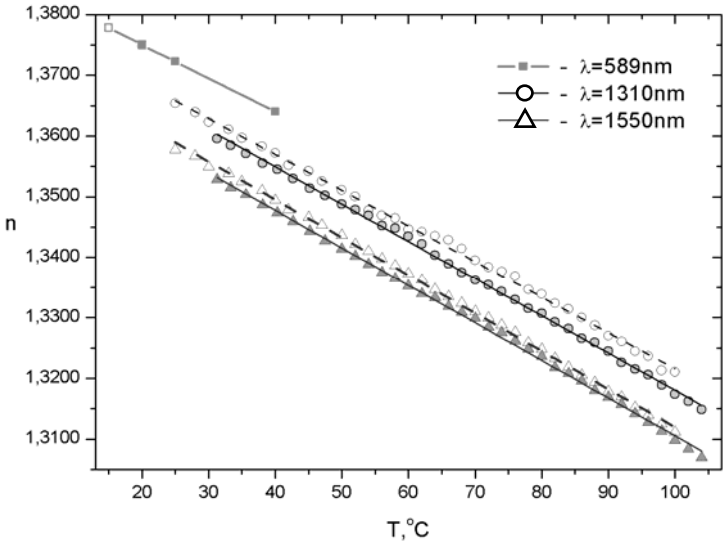


Рис.2. Экспериментальные и справочные данные по измерениям показателя преломления в гексане, включая область метастабильности при температурах выше 70 °С. Справочные данные приведены для длины волны 589 нм.

С помощью эмпирического уравнения Эйкмана

$$\mathbf{[(n^2 - 1)/(n+0{,}4)](1/d) = C,}$$

где n – показатель преломления, d – плотность при той же температуре, С – константа, можно рассчитать значения плотности исследуемой жидкости по измеренному показателю преломления. Эйкман показал, что константа С не зависит от температуры. Кроме того, существует известное выражение Лоренц-Лорентца

$$\mathbf{[(n^2 - 1)/(n^2+2)](1/d) = R,}$$

более обоснованное теоретически. По данным для углеводородов известно, что ошибка аппроксимации экспериментальных данных для показателя преломления по приведенным формулам имеет значение 10^{-5} по порядку величины при изменении температуры на 1 К [3]. На рис. 3 демонстрируется сохранение линейной зависимости согласно формуле Лоренц-Лорентца и в области метастабильных состояний для н-гексана.

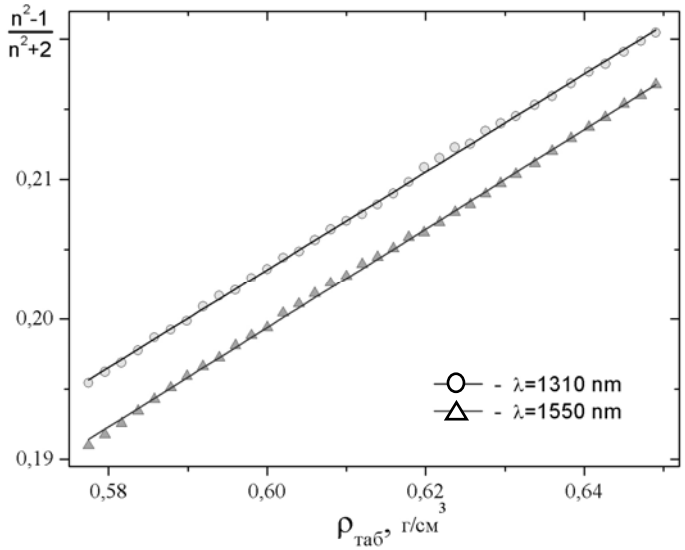


Рис.3. Проверка справедливости формулы Лоренц-Лорентца для случая измерений показателя преломления в области температур 20-100 ^{O}C.

Таким образом, получены новые данные о свойствах перегретого н-гексана в области температур 70 – 100 °С. Поскольку показатель преломления связан известными соотношениями (формулы Лорентца и Эйкмана) с плотностью жидкости, то можно получить сведения о температурном коэффициенте объемного расширения образца в перегретом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 10-08-00540а и № НШ-5491.2010.8.

Список литературы

1. М.В.Авдеев, В.Н.Баграташвили и др. Двухканальная оптоволоконная рефлектометрия сверхкритических сред. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, т.2, № 1, с. 28-39, 2007*

2. Ermakov GV, Lipnyagov EV, Perminov SA, Gurashkin AL. Heterogeneous boiling-up of superheated liquid at achievable superheat threshold.// J Chem Phys. 2009 Jul 21;131(3):031102.

3. Органические растворители / под ред. Я.М. Варшавского – Москва, изд. ИЛ, 1958, 520 с.

УДК 536.51+621.375

ЦИФРОВАЯ ОЦЕНКА АМПЛИТУДЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ

Гой С. А., Ивлиев А. Д.

ФГАОУ ВПО Российский государственный
профессионально-педагогический университет
Россия, Екатеринбург

В настоящей работе описана система обработки информации, поступающей с датчиков экспериментальной установки, предназначенной для измерения теплофизических свойств веществ методом температурных волн [1]. Измеряемый теплофизический параметр – относительная теплоемкость. Она оценивается по амплитуде температурной волны и по фазовому запаздыванию волны по отношению к фазе колебаний теплового потока, возбуждающего волну [1]. Естественно, что кроме оценки амплитуды, измерительная система определяет и фазу сигнала (данный вопрос в докладе не рассматривается).

Реальные амплитуды электрического сигнала – от единиц микровольт до единиц милливольт. Линейная цепь, формирующая сигнал, поступающий на аналого-цифровой преобразователь, представляет собой усилитель и фильтры. Фильтры ограничивают общую полосу пропускания системы и обеспечивают подавление сосредоточенной помехи на промышленной частоте. Усилитель имеет три выхода с коэффициентами усиления, соответственно, 10^2, 10^4 и 10^6. Используемые датчики – термопары и фотодиоды.

Основные составляющие погрешности измерений – шумовая и аппаратурная. Шумовая обусловлена действием помеховых сигналов, возникающих в тракте передачи полезной информации. Эта составляющая принципиально неустранима, и потому алгоритм работы измерительной системы должен быть оптимизирован в смысле получения минимальных погрешностей, обусловленных действием шумов. Подобные алгоритмы разработаны. По сути дела, они представляют собой преобразование Фурье.

Расчетная программа работает в два этапа. На первом этапе формируется массив, состоящий не менее чем из 500 отсчетов за период (в данной работе использовалось 800 отсчетов). Затем, на втором этапе, производится оценка амплитуды волны. Данный процесс производится по двум алгоритмам. Первый алгоритм производит оценку амплитуды при условии, что фаза волны неизвестна. Второй алгоритм оценивает амплитуду при условии, что фаза волны известна (определена данной системой).

Для испытания программы использовался модельный сигнал, параметры которого были известны точно, и реальная помеха, создаваемая установкой. Расчет показал, что при использовании обоих алгоритмов погрешности вычислений оказались сопоставимы. Так, при объеме выборки более 30 периодов и отношении сигнал/помеха более единицы погрешность оценки амплитуды не превышала 0,5%.

Литература

1. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях (анализ советского и российского опыта) // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47, № 5, с. 771 – 792.

УДК 536.51+621.375

УСИЛИТЕЛЬ СИГНАЛА ОТ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

Векшин И. М.[1], Векшина О. А.[2], Куриченко А. А.[3], Ивлиев А. Д.[4]

[1]ФГУП ПО Уральский оптико-механический завод имени Э. С. Яламова,
Россия, Екатеринбург
[2]Научно-производственное объединение автоматики,
Россия, Екатеринбург
[3]Уральский государственный горный университет,
Россия, Екатеринбург
[4]Российский государственный профессионально-педагогический университет,
Россия, Екатеринбург

Описан усилитель сигнала термоэлектрического датчика, используемый в составе установки, предназначенной для измерения теплофизических свойств веществ методом температурных волн. Усилитель является линейным устройством, необходимым для согласования параметров входного сигнала с параметрами аналого-цифрового преобразователя (АЦП), используемого в компьютерной системе оценки параметров сигнала. Входной сигнал усилителя гармонический. Его частота (частота температурной волны) может изменяться в пределах от 1 до 80 Гц. В зависимости от типа термоэлектрического датчика, частоты температурной волны и температуры сигнал имеет амплитуду от 1 мкВ до 1 мВ. Сигнал маскируется помехами, среди которых шумы термоэлектрических преобразователей (датчиков), усилителя и помехи гармоник промышленной частоты, возникающие при работе электротермического оборудования.

Усилитель должен обеспечивать незначительные фазовые сдвиги сигнала в рабочем диапазоне частот. Кроме того, он должен обладать переменным коэффициентом усиления, поскольку вне зависимости от величины входного сигнала, выходное напряжение должно быть примерно постоянным. Его максимальное значение должно быть ±5 В, т. е. соответствовать входным характеристикам АЦП.

Усилитель выполнен на интегральных микросхемах ОР-27 обладающих высокой стабильностью и малым уровнем собственных шумов (междупиковое значение напряжения шумов, приведенных к входу усилителя, 1,5 мкВ). Регулирование коэффициента усиления усилителя осуществляется через компьютер. Регулирующими элементами являются цифроаналоговые преобразователи К572ПА1. Максимальный коэффициент усиления усилителя составляет 106. Глубина регулирования коэффициента усиления 80 дБ. Дискретность регулирования коэффициента усиления составляет 2-15. В процессе измерения теплофизических свойств компьютер оценивает параметры сигнала на входе АЦП и устанавливает необходимый коэффициент усиления. Затем производится запись полезного сигнала – формируется информационный массив.

В усилителе имеется режекторный фильтр, ослабляющий уровень сосредоточенных помех (гармоник промышленной частоты). Подавление помех на частотах 50 и 100 Гц составляет 40 дБ. Усилитель вносит дополнительный сдвиг по фазе, который на границах рабочей полосы частот не превышает 0,50.

УДК 536.4

ТЕМПЕРАТУРА ДОСТИЖИМОГО ПЕРЕГРЕВА КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТРОЛОГИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ

Каверин А. М., Байдаков В. Г.

Учреждение РАН Институт теплофизики Уральского отделения РАН
Россия, Екатеринбург

Фазовые переходы первого рода часто происходят при параметрах, отличающихся от своих равновесных значений. В частности, переход из жидкого состояния в газообразное может происходить при температурах, на десятки и сотни градусов превышающих температуру кипения. Глубина захода за линию насыщения ограничена образованием зародышей новой фазы либо на гетерогенных включениях, либо на тепловых флуктуациях системы. Вероятность образования зародышевого пузырька в результате тепловых флуктуаций в единице объема жидкости за единицу времени (частота гомогенного зародышеобразования J) является для каждого вещества однозначной функцией температуры и давления. На p-T диаграмме вещества можно определить линию, соответствующую заданной частоте J – границу достижимого перегрева жидкости. Взятая на этой линии температура для заданного давления может рассматриваться как значение характерного теплофизического свойства – температуры достижимого перегрева T_n.

В Институте теплофизики УрО РАН разработано несколько методов экспериментального определения T_n. Для криогенных жидкостей наиболее удачной оказалась методика измерения времени жизни перегретой жидкости. Жидкость перегревается в стеклянной трубке объемом 50-100 мм^3. Заход в метастабильную область осуществляется резким изотермическим понижением давления. Измеряемыми параметрами являются температура, давление жидкости и время ожидания ее вскипания ф. В опытах реализованы частоты зародышеобразования J = 10^7-10^8 м$^{-3}$с$^{-1}$. Точность определения измеряемых величин на экспериментальной установке авторов соответствует современному уровню развития техники эксперимента: термостабилизация 0.005 К, измерение температуры – 0.03 К, давления – 1 кПа, времени ожидания вскипания – 0.01 с. Это обеспечивает итоговую погрешность определения T_n ±(0.04 – 0.1) К.

Развитие работ с перегретыми жидкостями, появление новых экспериментальных установок и даже промышленных приборов, использующих явление перегрева, требует метрологического обеспечения измерений температуры T_n различных жидкостей. Наша экспериментальная установка может служить средством измерения, способным хранить и передавать размер физической величины – температуры достижимого перегрева. Воспроизводимость и неизменность результатов измерений во времени подтверждена сериями опытов, проведенных в разное время с жидким аргоном, кислородом, азотом, результаты которых совпадали в пределах погрешности опыта. Передача размера единицы и проведение сличений может осуществляться измерениями времен жизни одной и той же партии жидкости на установке авторов и любом другом средстве измерения.

В заключение доклада приводятся результаты измерений границ достижимого перегрева криогенных жидкостей, выполненных в Институте теплофизики УрО РАН. Объектами исследования служили ожиженные инертные газы – аргон, криптон, ксенон, криогенные жидкости кислород, азот, гомологи метанового ряда метан, этан, пропан, изобутан и растворы аргон-криптон, кислород-азот, аргон-гелий, аргон-неон, кислород-гелий, азот-гелий, метан-азот, кислород-азот-гелий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-08-00176, 10-08-96043) и договора с Правительством Свердловской области.

УДК 536.2.08+536.63

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ И ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Никитин А. А.

СПБГУНИПТ
Россия, Санкт-Петербург

Для удовлетворения возрастающих потребностей техники в настоящее время создаётся большое количество новых материалов. Среди их физических свойств большое значение имеют теплофизические характеристики (ТФХ). Без их знания невозможно проектировать современные технологические процессы. Например, в тщательном изучении ТФХ, причём в широком диапазоне температур, нуждаются создаваемые композиционные, фрикционные, полимерные и другие конструкционные материалы.

Более того, во многих современных технологических процессах пищевой и химической промышленностей ТФХ (теплопроводность λ, теплоемкость c и температуропроводность a) используемых материалов существенно изменяются в ходе этих процессов. Поэтому возникает необходимость изучения температурных зависимостей тепловых свойств различных материалов в широком диапазоне температур. Теплофизические характеристики являются сложной функцией микро- и макрофизической структуры реальных тел, поэтому основным источником достоверной информации о них остаётся эксперимент.

В настоящее время известно большое количество установок и приборов для определения ТФХ, однако среди них практически нет таких, которые позволяют проводить комплексные измерения в одном опыте на одном образце в условиях максимально приближенных к реальным технологическим процессам. Все созданные ранее приборы лабораторного типа не отвечают современным требованиям науки и техники, в первую очередь, по комплексности и точности измерений. Поэтому создание новых автоматизированных установок, позволяющих измерять все три ТФХ в одном опыте и на одном образце, остаётся актуальной проблемой.

В процессе разработки измерительного комплекса были решены следующие задачи:

1) разработан и теоретически обоснован метод монотонного разогрева образца для комплексного определения температурных зависимостей ТФХ в диапазоне температур (-30…50) °С;

2) создана теплоизмерительная ячейка, обеспечивающая определение ТФХ композиционных и влагосодержащих материалов, в том числе и пищевых продуктов в условиях режима монотонного разогрева;

3) теплоизмерительная ячейка снабжена современной системой автоматизации измерительного процесса, позволяющей автономно определять комплекс ТФХ исследуемых материалов;

4) исследованы эксплуатационные и метрологические возможности лабораторной установки на примере ряда композиционных материалов и пищевых продуктов.

Принципиальная схема теплоизмерительной ячейки, предназначенной для комплексного измерения температурных зависимостей ТФХ композиционных и влагосодержащих материалов в области фазовых превращений, представлена на рис. 1.

Основными элементами ячейки являются два массивных металлических блока 1 и 4. В блоки вмонтированы электрические нагреватели с температурными датчиками 5 и 9.

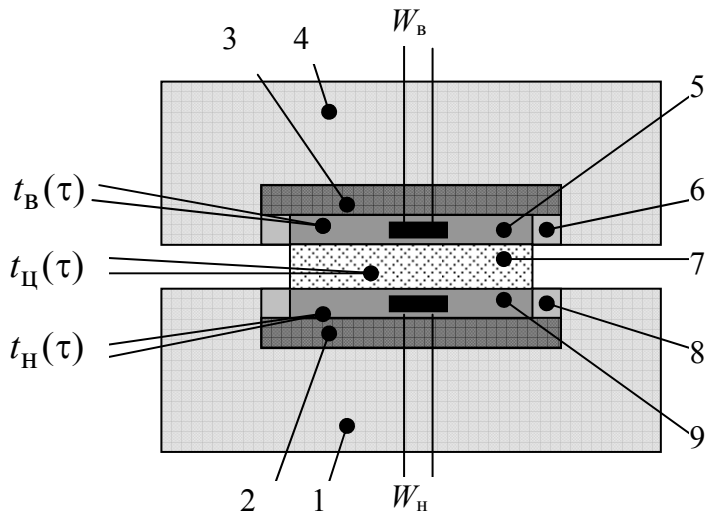


Рис. 1

Верхний и нижний электрические нагреватели отделены от металлических блоков при помощи теплоизоляции 2, 3, 6 и 8. Между нагревателями устанавливается образец 7, площадь поперечного сечения которого совпадает с площадью нагревателей. В центральное сечение образца устанавливается температурный датчик. В качестве температурных датчиков были выбраны дифференциальные термопары. К калориметрической ячейке подключают соответствующее электронно-вычислительное устройство (контроллер). Контроллер позволяет задавать мощности на верхнем и нижнем нагревателях и регистрировать показания трёх термопар.

Калориметрическая ячейка с образцом устанавливается в холодильную камеру, где и охлаждается до тех пор, пока в системе образец – нагреватели не установится равномерное температурное поле. Затем на верхний и нижний нагреватель подаётся электрическое питание и образец монотонно разогревается.

Тепловая модель метода представлена на рис. 2. Исследуемый образец 7, предварительно приведённый в тепловое равновесие с верхним и нижним блоками ячейки, монотонно разогревается через верхнюю и нижнюю грани потоками $Q_в(ф)$ и $Q_н(ф)$ (рис. 2). Для создания температурного перепада на образце обеспечивается условие $Q_в(\tau) > Q_н(\tau)$. В металлических пластинах температурные поля остаются равномерными, а внутри образца возникает нестационарное температурное поле $t(x,ф)$.

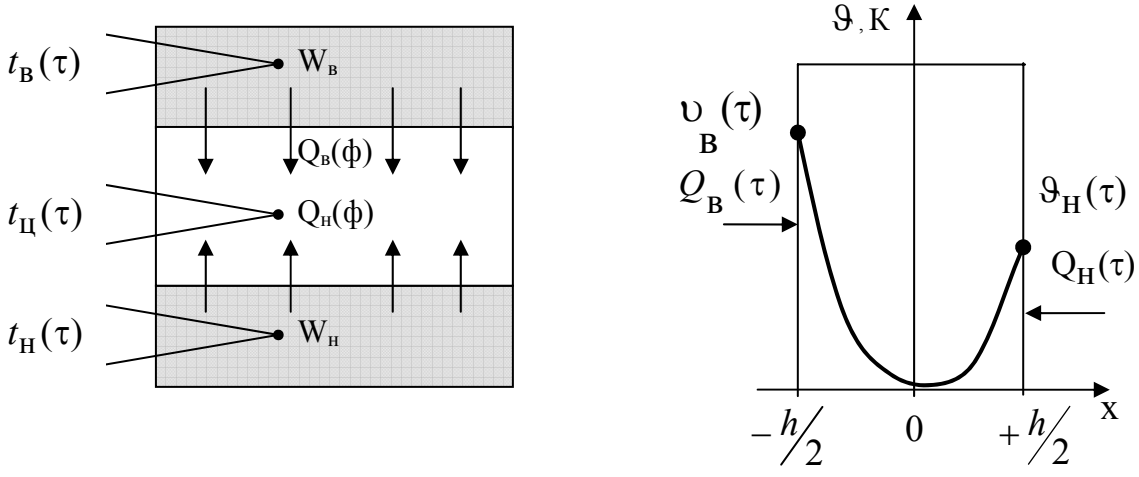


Рис. 2

Из общих соображений ясно, что для определения теплоёмкости $c(t)$ образца достаточно иметь сведения о тепловом потоке, который поглощается непосредственно образцом, и о среднеобъёмной скорости его разогрева $b_v(\tau) = \frac{dt_v}{d\tau}$. Для определения теплопроводности достаточно знать тепловой поток $Q(x,\tau)$ и градиент температуры $\frac{dt(x,\tau)}{dx}$ в каком-либо одном сечении образца. Если же нам известен аналитический вид температурного поля внутри образца $t(x,\tau)$, то в этом случае задачу определения теплопроводности удаётся свести к более простой задаче регистрации перепада температуры в образце и проходящих через его грани тепловых потоков $Q_{\text{в}}(\tau)$ и $Q_{\text{н}}(\tau)$. Для определения температуропроводности достаточно знать среднеобъёмную скорость разогрева $b_v(\tau)$ и температурный перепад внутри образца.

При составлении математической модели теплоизмерительной ячейки были использованы следующие упрощения: 1) температурные поля верхнего и нижнего нагревателей и блоков сохраняются равномерными в процессе всего опыта; 2) мощности нагревателей $W_{\text{в}}$ и $W_{\text{н}}$ остаются постоянными в ходе всего эксперимента; 3) температура термостатирующих блоков остаётся постоянной; 4) термические сопротивления в местах контакта образец – нагреватели отсутствуют.

Температурное поле образца подчиняется дифференциальному уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial^2 t(x,\tau)}{\partial x^2} = \frac{1}{a(t)}\frac{\partial t(x,\tau)}{\partial \tau} + q_\alpha [t(x,\tau) - t_{\text{c}}], \qquad (1)$$

которое решено с учётом принятых допущений и со следующими краевыми условиями:

$$-\lambda S \frac{\partial t(h,\tau)}{\partial x} = W_{\text{в}} - C_{\text{в}}(t)\frac{\partial t_{\text{в}}(\tau)}{\partial \tau}, \quad -\lambda S \frac{\partial t(h,\tau)}{\partial x} = W_{\text{н}} - C_{\text{н}}(t)\frac{\partial t_{\text{н}}(\tau)}{\partial \tau}, \qquad (2)$$

где q_α - удельный тепловой поток с боковой поверхности образца, Вт/м^2; t_{c} - температура среды, єС; $C_{\text{в}}(t)$, $C_{\text{н}}(t)$ - теплоёмкости верхнего и нижнего нагревателей, соответственно, Дж/К.

Из математической модели были получены следующие расчётные соотношения для удельной теплоёмкости c, теплопроводности λ и температуропроводности a:

$$c(t) = \frac{1}{m}\left[\frac{(W_{\text{в}} + W_{\text{н}}) - C_{\text{в}}(t)b_{\text{в}}(\tau) - C_{\text{н}}(t)b_{\text{н}}(\tau) - K_{\text{в}}(\vartheta)\vartheta_{\text{в}}(\tau) - K_{\text{н}}(\vartheta)\vartheta_{\text{н}}(\tau) - Q_\alpha(\vartheta)}{b_v(\tau)}\right], \qquad (3)$$

$$\lambda(t) = \frac{h}{2S}\left[\frac{\left((W_{\text{в}} - W_{\text{н}}) - C_{\text{в}}(t)b_{\text{в}}(\tau) + C_{\text{н}}(t)b_{\text{н}}(\tau) - K_{\text{в}}(\vartheta)\vartheta_{\text{в}}(\tau) + K_{\text{н}}(\vartheta)\vartheta_{\text{н}}(\tau)\right)}{\vartheta_{\text{в}}(\tau) - \vartheta_{\text{н}}(\tau)}\right], \qquad (4)$$

$$a(t) = \frac{b_v(\tau)(0{,}5h)^2}{\vartheta_{\text{в}}(\tau) + \vartheta_{\text{н}}(\tau)}, \qquad (5)$$

где $K_{\text{в}}(\vartheta)$ и $K_{\text{н}}(\vartheta)$ – тепловая проводимость изоляции верхнего и нижнего нагревателей, соответственно, Вт/К; $Q_\alpha(\vartheta)$ - тепловой поток, уходящий с боковой поверхности образца в окружающую среду, Вт; $b_{\text{в}}(\phi)$, $b_{\text{н}}(\phi)$ - скорости разогрева верхнего и нижнего нагревателей, К/с; $b_v(\phi)$ - среднеобъёмная скорость разогрева образца, К/с.

В расчётные формулы (3) и (4) входят “постоянные” калориметрической ячейки. К ним относятся теплоёмкости верхнего и нижнего нагревателей $C_{\text{в}}(t)$ и $C_{\text{н}}(t)$, тепловые

проводимости изоляции верхнего и нижнего нагревателей $K_{в}(\vartheta)$ и $K_{н}(\vartheta)$ и коэффициент теплоотдачи с поверхности образца α.

В ходе градуирования лабораторной установки с применением образцовых мер (оргстекло) получены следующие зависимости для констант:

$$C_{в}(t) = 15{,}24 + 0{,}05898 t_{в},\ C_{н}(t) = 12{,}38 + 0{,}06569 t_{н}, \quad (6)$$

$$K_{в}(\vartheta) = 0{,}0223 + 7{,}63 \cdot 10^{-5}\,\vartheta_{в},\ K_{н}(\vartheta) = 0{,}0211 + 2{,}53 \cdot 10^{-5}\,\vartheta_{н}. \quad (7)$$

Коэффициент теплоотдачи с боковой поверхности образца оказался равным $\alpha = 20{,}5$ Вт/(м^2·К).

Методика проведения эксперимента и обработки данных состоит из следующих этапов: 1) образец взвешивают, измеряют его геометрические параметры; 2) образец устанавливают между блоками как, показано на рис. 1, и ячейку помещают в холодильную камеру, где она охлаждается до заданной температуры; 2) с помощью контроллера задаётся мощность нагревателей, длительность опыта и интервал между измерениями температуры; 3) после того как в ячейке установится равновесное тепловое состояние, оператор фиксирует температуру блоков t_C и запускает эксперимент; 4) записанный контроллером массив данных передаётся на ПК.

Методика обработки полученных экспериментальных данных состоит из следующих этапов: 1) в программной оболочке Origin 6.1 строят зависимости температур верхнего нагревателя $t_{В}$, нижнего нагревателя $t_{Н}$ и центрального сечения образца $t_{Ц}$ от температуры среды рис. 3;

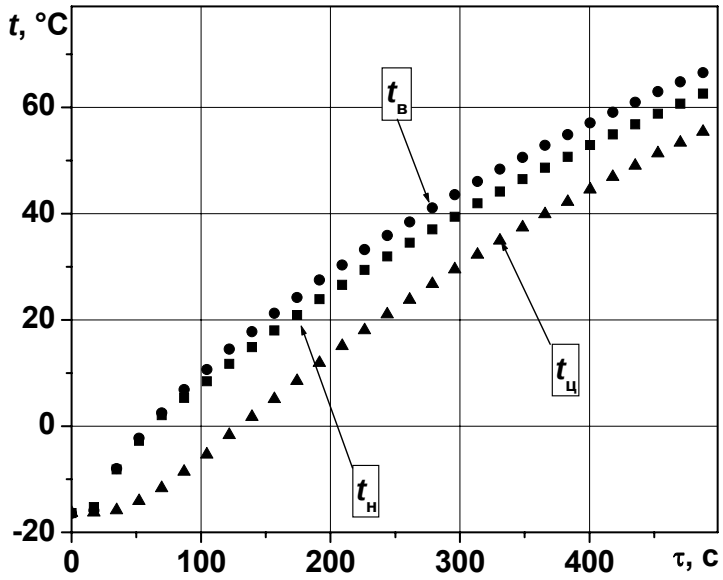


Рис. 3

2) посредством программы Origin 6.1 из исходных температурных зависимостей получают скорости $b_{в}(\tau)$, $b_{н}(\tau)$, $b_{ц}(\tau)$; 3) рассчитывают среднеобъёмную скорость разогрева образца по соотношению $b_{v}(\tau) = b_{ц}(\tau) + \frac{1}{6}\left[b_{в}(\phi) + b_{н}(\phi) - 2b_{ц}(\phi)\right]$; 4) определяют перепады температур верхнего и нижнего нагревателей относительно среды $\vartheta_{в}(\tau)$ и $\vartheta_{н}(\tau)$; 5) рассчитывают поток с боковой поверхности образца по формуле $Q_{\alpha} = \alpha S_{бок}(t_{v} - t_{c})$; 6) по соотношениям (3), (4), (5) определяют температурные зависимости теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности исследуемого материала.

При помощи лабораторной установки для комплексного измерения температурных зависимостей ТФХ материалов были измерены характеристики ряда полимерных мате-

риалов. Их температурные зависимости в диапазоне температур (-30…50) °С представлены в табл. №1.

Таблица № 1

	Винипласт	Эбонит	Клееная фанера
λ, Вт/(м·К)	$0{,}136 + 6{,}89 \cdot 10^{-4} t_v$	$0{,}154 + 5{,}53 \cdot 10^{-4} t_v$	$0{,}122 + 1{,}42 \cdot 10^{-3} t_v$
a, 10^{-7} м2/с	$1{,}22 - 3{,}53 \cdot 10^{-3} t_v$	$1{,}10 - 2{,}84 \cdot 10^{-3} t_v$	$1{,}48 - 5{,}16 \cdot 10^{-3} t_v$
c, Дж/(кг·К)	$0{,}981 \cdot 10^{3} + 0{,}0184 t_v$	$1{,}30 \cdot 10^{3} + 0{,}44 t_v$	$1{,}50 \cdot 10^{3} + 2{,}13 t_v$

Для измерения ТФХ твёрдых материалов были изготовлены образцы диаметром 60 мм и высотой (5…15) мм.

Универсальность предлагаемого метода заключается в том, что он позволяет комплексно определять теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность не только твёрдых материалов, но также сыпучих и жидких веществ. Причём прибор, также позволяет изучать ТФХ в области фазовых переходов при температурах(-30…50) °С. Для этого сыпучий или жидкий образец помещается в специальную кювету. Кювета состоит из кольца толщиной 1,5 мм, диаметром 60 мм, и высотой 14 мм, выполненного из метилметакрилата и двух дюралевых крышек, которые плотно одеваются с обеих сторон кольца, образуя тем самым замкнутое пространство для сыпучего или жидкого образца.

Из математической модели были получены следующие соотношения для расчёта удельной теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности влагосодержащих материалов, исследующихся в калориметре с кюветой:

$$c(t) = \frac{1}{m}\left[\frac{(W_{\text{в}} + W_{\text{н}}) - C_{\text{в}}(t)b_{\text{в}}(\tau) - C_{\text{н}}(t)b_{\text{н}}(\tau) - C_{\text{кв}}(t)b_{\text{в}}(\tau) - C_{\text{кн}}(t)b_{\text{н}}(\tau)}{b_v(\tau)} - \right.$$

$$\left. - \frac{K_{\text{в}}(\vartheta)\vartheta_{\text{в}}(\tau) + K_{\text{н}}(\vartheta)\vartheta_{\text{н}}(\tau) + C_{\text{кол}}(t)b_v(\tau) - Q_\alpha(\vartheta)}{b_v(\tau)}\right], \qquad (8)$$

$$\lambda(t) = \frac{h}{2S}\left[\frac{(W_{\text{в}} - W_{\text{н}}) - C_{\text{в}}(t)b_{\text{в}}(\tau) + C_{\text{н}}(t)b_{\text{н}}(\tau) - C_{\text{кв}}(t)b_{\text{в}}(\tau) + C_{\text{кн}}(t)b_{\text{н}}(\tau)}{\vartheta_{\text{в}}(\tau) - \vartheta_{\text{н}}(\tau)} - \right.$$

$$\left. - \frac{K_{\text{в}}(\vartheta)\vartheta_{\text{в}}(\tau) - K_{\text{н}}(\vartheta)\vartheta_{\text{н}}(\tau)}{\vartheta_{\text{в}}(\tau) - \vartheta_{\text{н}}(\tau)}\right], \qquad (9)$$

$$a(t) = \frac{b_v(\tau)(0{,}5h)^2}{\vartheta_{\text{в}}(\tau) + \vartheta_{\text{н}}(\tau)}. \qquad (10)$$

где $C_{\text{кв}}(t)$ и $C_{\text{кн}}(t)$ – полные теплоёмкости верхней и нижней крышек кюветы, соответственно, Дж/К; $C_{\text{кол}}(t)$ - полная теплоёмкость кольца кюветы, Дж/К.

В качестве влагосодержащих материалов были выбраны картофель сорта “Невский”, говяжий фарш, творог, речной песок при различной степени влажности. Измерения ТФХ этих материалов проводились в диапазоне температур (-30…50) °С. Температурные зависимости температуропроводности, удельной теплоёмкости и теплопроводности картофеля (сорт “Невский”) представлены на рис. 4 - 6, соответственно.

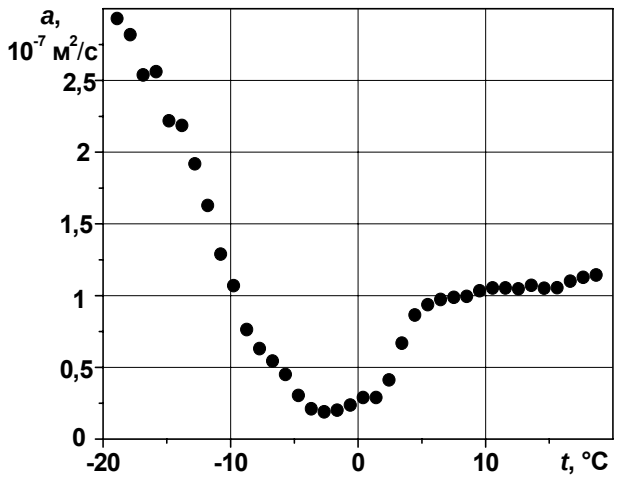


Рис. 4

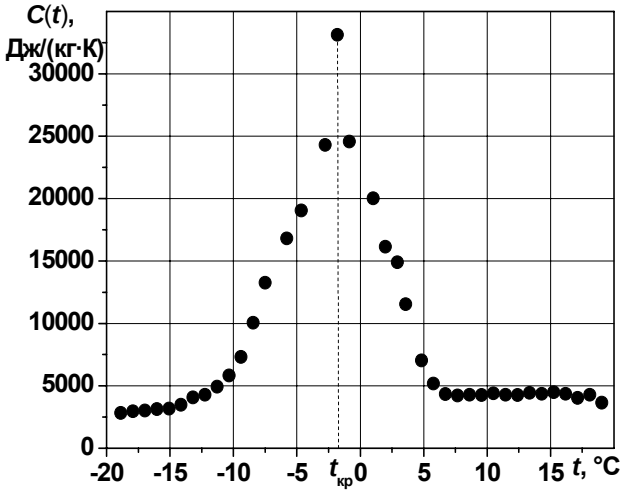


Рис. 5

На рис. 5 видна чётко выраженная область фазового перехода, с криоскопической температурой $t_{кр} = -1{,}9$ °С.

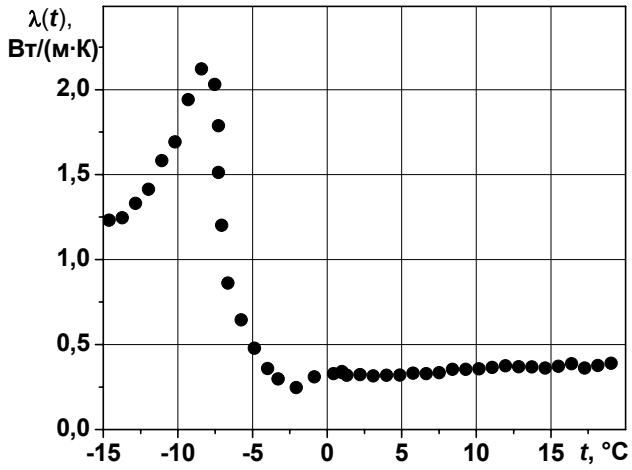


Рис. 6

Анализ погрешности измерения температурных зависимостей ТФХ показал, что относительные погрешности по теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоёмкости не превышают 5 %.

Для обеспечения автоматизации измерительного процесса коллективом ООО “ЛМТ” под руководством Платунова А. Е. по техническому заданию кафедры физики СПбГУНиПТ был разработан электронный контроллер на базе 16 – ти разрядного АЦП. Контроллер позволяет задавать мощности нагревателей, длительность проведения эксперимента интервал между измерением температур, регистрировать показания различных электрических датчиков с пороговой чувствительностью не хуже 10 мкВ, записывать и сохранять массив экспериментальных данных. Соединение контроллера с ПК осуществляется по последовательному порту COM2.

Таким образом, был теоретически обоснован, разработан и опробован на различных материалах, в том числе и эталонных, универсальный метод комплексного определения температурных зависимостей ТФХ материалов. Универсальность метода заключается в том, что он позволяет получать температурные зависимости ТФХ не только твёрдых, но и влагосодержащих материалов, а также пищевых продуктов. Отличительной особенностью метода является возможность изучения ТФХ материалов в области фазовых переходов, имеющих место в диапазоне температур -30…50 °С.

Список литературы

1. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. М.: Гостехиздат, 1954. 408 с.

2. Кондратьев Г.М. Тепловые измерения М.–Л.: Машгиз, 1957. 244 с.

3. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973. 144 с.

4. Теплофизические измерения и приборы/ Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Куренин, Г.С. Петров; Под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986, 256 с.

УДК 536.12

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КРИОГЕННОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ОДНОМЕРНОМ ПРОМЕРЗАНИИ ВО ВЛАЖНОМ ДИСПЕРСНОМ МАТЕРИАЛЕ

Иванов В. А.[1], Каминский В. В.[2], Лебедев М. П.[1], Степанов А. А.[1]

[1]Институт Физико-Технических проблем Севера СО РАН
Россия, г. Якутск
[2]Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург

Измерение температуры и криогенного давления при одномерном промерзании во влажном дисперсном материале осуществляется с помощью компьютерно-измерительной системы «АКСАМИТ 6.25» и барорезисторов из моносульфида самария (SmS) [1].

Моносульфид самария (SmS) обладает самой высокой чувствительностью к деформации (тензочувствительностью) среди известных материалов. Применение SmS позволит создать новый класс измерительных приборов (датчики давления- силы, момента, ускорений и т.п.), обладающих высоким выходным сигналом и минимальной погрешностью. Такие приборы могут работать в условиях повышенной радиации и сильных магнитных полей [2].

Удобство использования таких датчиков проявляется в том, что их можно помещать непосредственно в саму исследуемую среду и, таким образом измерять давление в различных точках внутри объема образца. Основной элемент барорезистора – тонкая прямоугольная полупроводниковая плёнка, состоящая из поликристаллического SmS, нанесенная на стеклянную подложку. Размеры датчиков 0.5-2 мм.

Для измерения давления с помощью барорезисторов на основе SmS определяются температурный (ТКС) и барический (БКС) коэффициенты сопротивления. Для определения ТКС датчиков используется термостат КРИО-ВТ-05-01 фирмы ТЕРМЭКС или азотный криостат КТЛТ собственной разработки с рабочим платиновым образцовым термометром 1 разряда ТСПН-5.

Низкотемпературный криостат (рабочий диапазон температуры 80-330 К), предназначен для градуировки термометров сопротивления, барорезисторов и различных термопар (рис. 1).

В состав криостата входят:

1. Криостат КТЛТ;
2. КИС "АКСАМИТ-6.25";
3. Транспортный сосуд СК-25;

Для реализации температур от 80 до 330 К применяется жидкий азот. При измерениях во всем диапазоне температур (80 - 330К) нижняя часть криостата погружается в транспортный сосуд СК-25, заполненный жидким азотом. В качестве контрольного термометра применен образцовый платиновый термометр 1 разряда ТСПН-5. Специально для криостата разработано и отлажено программное обеспечение на языке Turbo Pascal 7.1.

Измерения на криостате проводятся в автоматическом режиме по измерительной программе ASDAV. При этом управляющая КИС "АКСАМИТ-6.25" выводит ячейку криостата с образцовым термометром, датчиками и термопарами на заданную равновесную температуру и производит измерения, далее измеренные равновесная температура ячейки, сопротивления датчиков, термоэдс термопар записываются на магнитный носитель. После записи КИС через заданный температурный шаг выводит

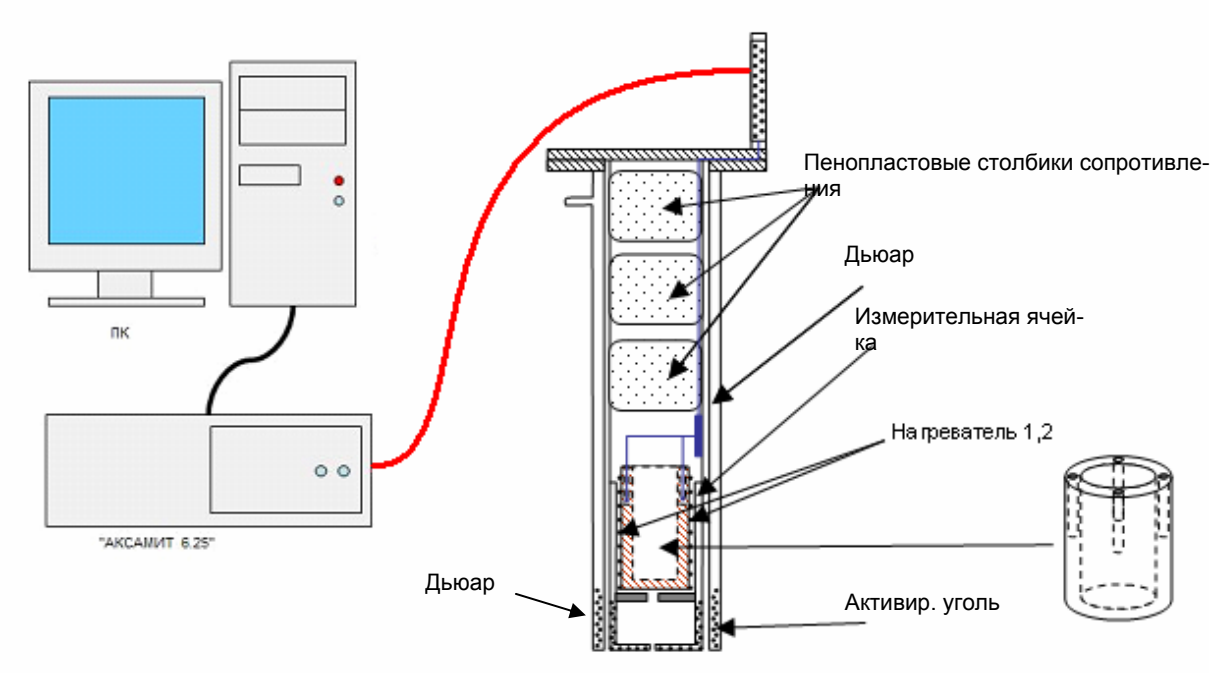


Рис. 1. Низкотемпературный криостат КТЛТ

ячейку на следующую температуру. Начальные условия эксперимента (диапазоны температур, температурные шаги, количество измерений при каждой температуре) задаются оператором при запуске программы ASDAV.

После окончания цикла измерений, с помощью программы линейной регрессии оператором проводится обработка полученных данных. При этом каждому датчику и термопаре присваивается свой персональный градуировочный полином.

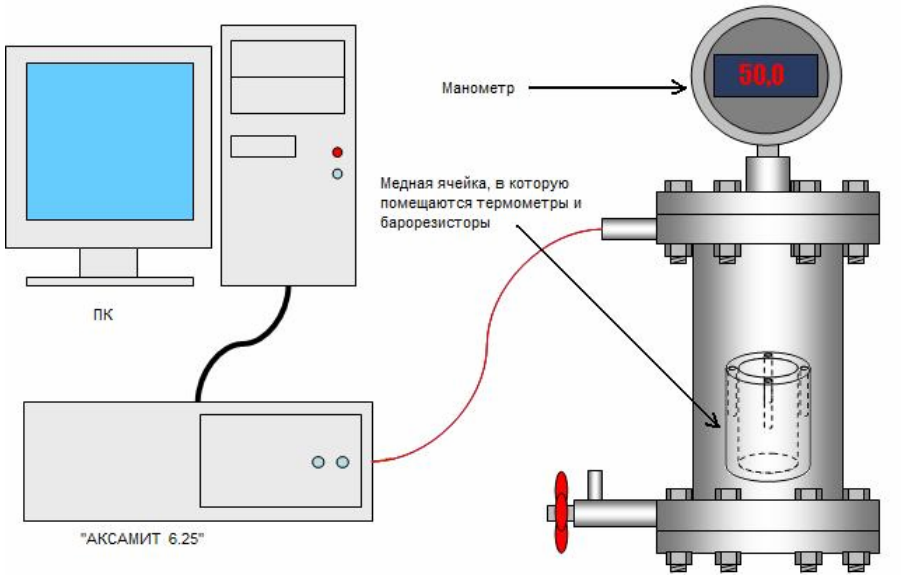


Рис. 2. Установка по определению БКС

БКС определялся в камере высокого давления со сжатым газом. Барорезисторы помещались в ячейку находящуюся в камере, после чего камера закачивалась газом до достижения давления в 4,5 МПа. Для контроля давления использовался электронный датчик давления АИР-20/М2 производства фирмы «ЭЛЕМЕР». Для контроля температуры в камере устанавливается термопара. В процессе градуировки путем открытия клапана давление в камере постепенно уменьшается с шагом 0,5 МПа. При этом показания с датчиков

записываются только после того, как пропадают колебания температуры в камере вызванные травлением газа и последующим нагревом до комнатной температуры. Это делается с целью исключения влияния температуры на изменение сопротивления барорезисторов. Данные с датчика давления АИР-20/М2 поступают непосредственно в компьютер через интерфейс RS-232 и записываются в файл. Сведения об изменениях температуры, поступающие с термопары, также записываются в файл с использованием КИС «АКСАМИТ-6.25», подключенной к персональному компьютеру. После снятия данных со всех контрольных точек оператор обрабатывает информацию и получает БКС для каждого барорезистора.

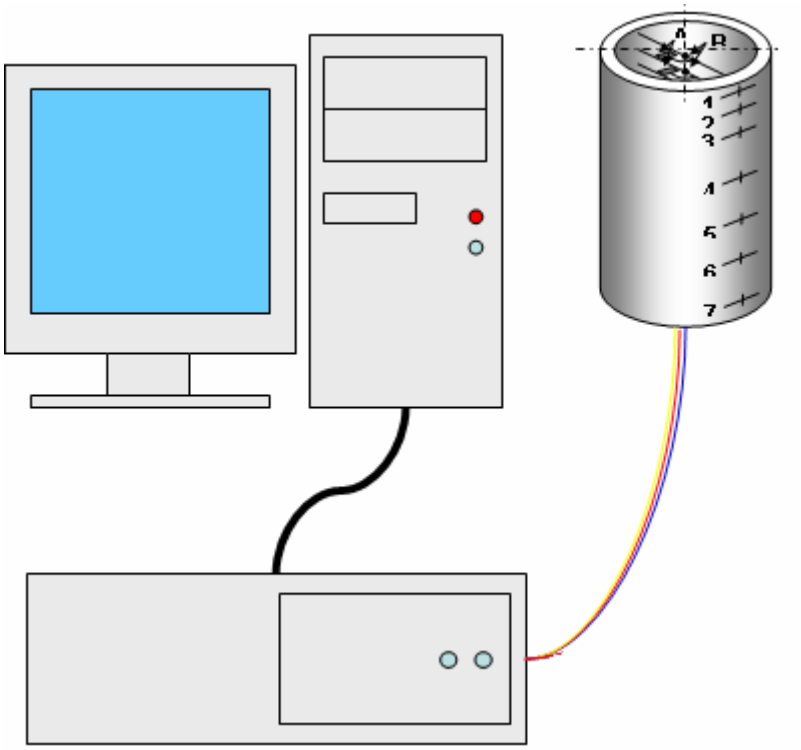


Рис 3. Схема автоматизированной установки для измерения температуры и криогенного давления при одномерном промерзании во влажном дисперсном материале

Для автоматической регистрации данных в процессе эксперимента написана программа на языке Turbo Pascal 7.1. Данная программа использует механизм адаптивного опроса и производит запись данных в файл только при наличии превышающих заданную величину изменений. Интерфейс программы представляет собой графическое окно с двумя графиками данных по времени (температура, давление). Для обработки и анализа полученных данных написана программа на языке Delphi 7 в среде Windows. Программа считывает из файлов данных первичную информацию и преобразует ее в графики параметров. Помимо графиков программа выводит листинг всех данных по блокам. В программе также реализована возможность увеличения (зумирования) графиков до необходимого пользователю масштаба и возможность выбора отображаемых данных из списка.

Ячейка состоит из сосуда высотой 260 мм и внутренним диаметром 60 мм, четырех датчиков температуры и четырех – давления. Схема размещения датчиков показана на рис. 4. Все термодатчики (поз. В), представляющие собой хромель-алюмелевые термопары ∅ 0,2 мм, и барорезисторы (поз. А) установлены таким образом, чтобы оба находились точно по оси ячейки. Первая и вторая точки измерения отстоят друг от друга (по оси) на 1 см, 3-я – в середине, а 4-я на дне. Барорезисторы расположены так, что плоскость чувствительного элемента (плёнки SmS) расположена в одной плоскости к фронту промерзания и максимально близко к термопаре.

Образец из речного песка с 9 % влажностью заправлялся в составной цилиндр из семи ячеек. Цилиндр с образцом теплоизолирован кроме верхнего торца. Измерения производились после помещения цилиндра с образцом в холодильную камеру при ~ –20 °С. На рис. 5 показано развитие температуры по четырем точкам.

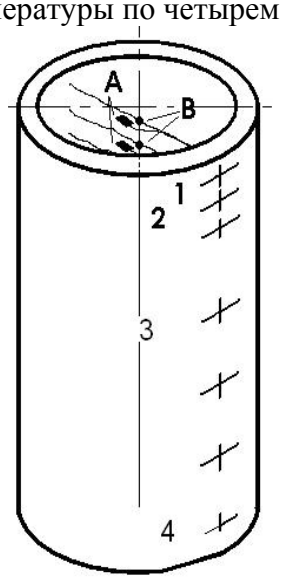


Рис. 4. Схема размещения датчиков

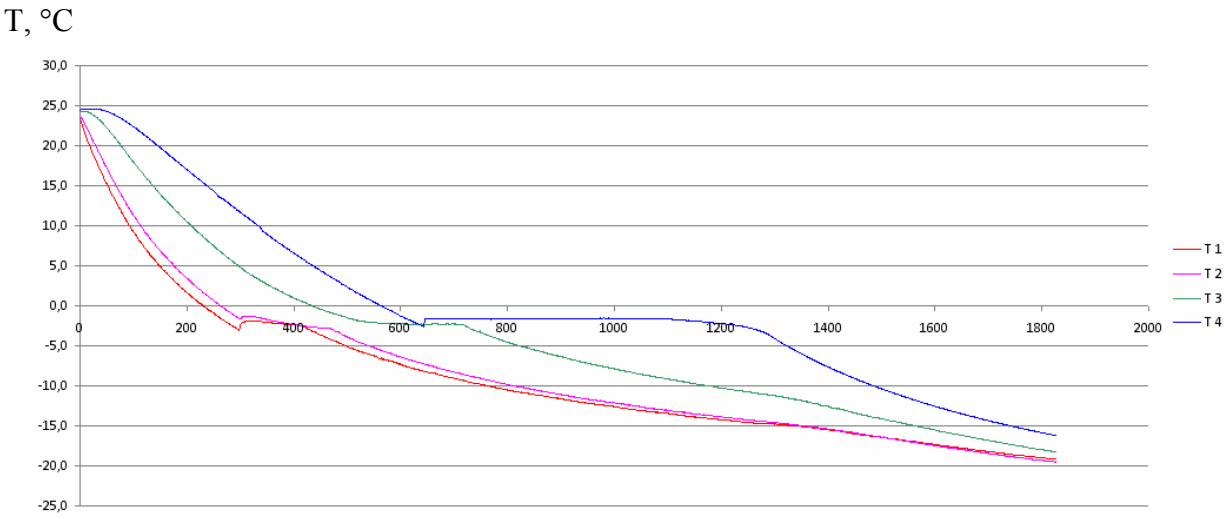
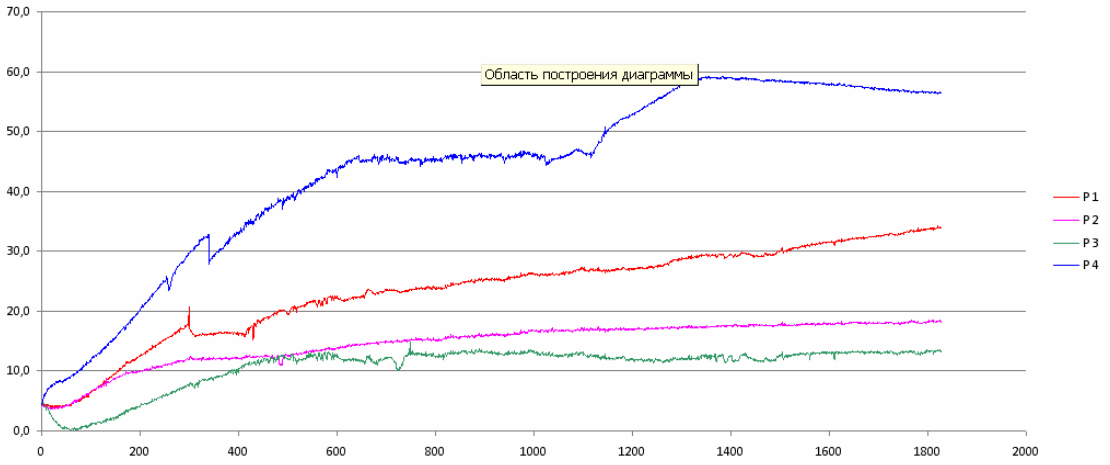


Рис. 5. Кривые зависимости температуры от времени

В точках 1, 2 и 4 при начале фазового перехода наблюдается «переохлаждение». Тройная точка воды во всех измерениях смещена в сторону понижения ~ (–2,0 °С), мы полагаем, из-за повышения давления внутри образца. При одномерном промерзании влага внутри образца распределяется неравномерно с минимумом в середине образца. Этим и объясняется опережение темпа охлаждения 2 точки над 1 в конце эксперимента.

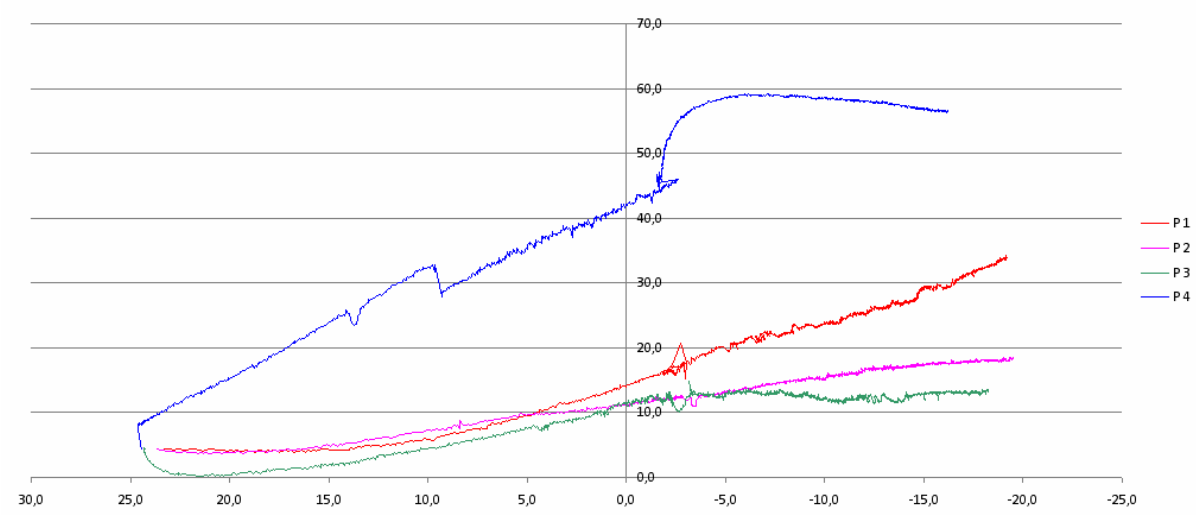
P, атм



t, сек

Рис. 6. Кривые развития давления по времени

P, атм



T, °C

Рис. 7. Кривые развития давления от температуры

Из рис. 5 видно, что фронт продвигался в направлении оси образца, что соответствует предполагаемой схеме эксперимента..Из рис.7 следует, что максимальное давление развивалось на дне образца (точка 4) и имело особенность в районе точки замерзания воды. Таким образом, мы имеем достаточно логичные результаты, что свидетельствует о достоверности разработанной методики.

Литература

1. Каминский В.В., Володин Н.М, Сосов Ю.М., Иванов В.А. Тензорезистор // Авторское свидетельство №1717946. Заявка №4717046, приоритет от 11 июля 1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 8 ноября 1991 г. Коды классификатора G01B7/16, 7/18.

2. Каминский В.В., Соловьев С.М., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Молодых А.А., Иванов В.А. Особенности свойств полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария. VI Международная научная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций» Материалы конференции стр. 261-269. Оренбург 2010.

УДК 536.2+536.63

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗАМОРАЖИВАНИЯ И РАЗМОРАЖИВАНИЯ

Тамбулатова Е. В.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

Влагосодержащие материалы играют в жизни каждого человека очень важную роль. Достаточно упомянуть, что ими являются все объекты растительного и животного происхождения, пищевые продукты, почва и все грунтовые породы. Их теплофизическая уникальность обусловлена тем, что капиллярная влага при фазовых превращениях (плавление и кристаллизация, конденсация и испарение) резко изменяет все физико-механические свойства влагосодержащего материала. Поэтому конкретные сведения о физико-механических и, в частности, тепловлажностных свойствах таких объектов оказываются важными для многих отраслей. Особенно это относится к пищевой и строительной промышленностям, в которых такие материалы подвергаются температурным воздействиям.

Так, в пищевой промышленности важное место занимают разнообразные холодильные технологии, обеспечивающие сохранность и качество скоропортящихся продуктов. Для их совершенствования важно знать весь комплекс тепловлажностных характеристик продукта, учитывать в них особенности кристаллизации и миграции влаги, распределение микрокристаллов льда в тканях продукта и целый ряд других, часто необратимых явлений. Иллюстрацией являются гистерезисные изменения теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности при замораживании и размораживании.

В строительной промышленности особый интерес представляют физико-механические свойства грунтовых пород. На территории России, особенно в ее восточных и северных областях, широко распространены многолетнемерзлые породы. Мерзлые и вечномерзлые грунты при сохранении отрицательной температуры обычно являются достаточно прочными и устойчивыми природными образованиями. Однако при повышении и понижении их температуры (даже в области отрицательных значений температур) происходят существенные изменения теплофизических и механических свойств таких грунтов. Более того, их физико-механические свойства проявляют гистерезисные черты, «запоминая» свою температурную предысторию. Так, при оттаивании порового льда структурные льдо-цементные связи в грунте лавинно разрушаются, поэтому в нем возникают значительные деформации. А сильно льдистые вечномерзлые грунты при пылеватом и глинистом их составе при оттаивании становятся разжиженными массами, превращая дороги в непроходимое месиво.

Имеющиеся в настоящее время данные по теплофизическим свойствам влагосодержащих материалов представляются недостаточными, а средства их измерения несовершенными. Для более полного удовлетворения промышленности необходимо проводить комплексное исследование всех тепловлажностных характеристик в одном опыте и на одном образце, особенно в циклических процессах их замораживания и оттаивания.

В середине прошлого века для исследования теплофизических свойств дисперсных материалов широко использовались линейные методы, разработанные Г. М. Кондратьевым, А. В. Лыковым, А. Ф. Чудновским и их учениками, позднее они пополнились большой группой нелинейных динамических методов и приборов, разработанных Е. С. Плату-

новым, В. В. Курепиным и С. Е. Буравым. Динамические методы позволили изучать теплофизические свойства материала как функции температуры. В последние годы И. В. Баранов, С. С. Прошкин и А. А. Никитин показали, что режим разогрева и охлаждения образцов слабо меняющимся внешним тепловым потоком можно использовать для изучения тепловлажностных характеристик пастообразных пищевых продуктов, проводя опыты в условиях замораживании и размораживании, где их свойства претерпевают резкие температурные изменения и проявляют гистерезисность. Именно этот общий подход развит в данной работе для изучения тепловлажностных свойств любых влагосодержащих материалов (твердых, рыхлых, пастообразных и жидких). Для этого пришлось провести анализ температурных полей образцов простейшей формы и выбрать цилиндрическую в качестве оптимальной для изучения влагосодержащих материалов, разработать новую теплоизмерительную ячейку (рис. 1), увеличив в ней объем образцов (до 50…100 см^3), изменить конфигурацию тепловых и температурных полей в образце, расширить температурную зону измерений от минус 60 °С до 80 °С, создать универсальный измерительный стенд (рис. 2), включив в его состав двухкаскадную морозильную камеру, лабораторную печь, специальный теплофизический контролер и три массивных блока.

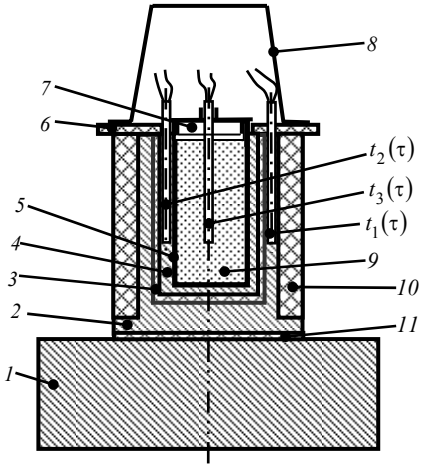


Рис. 1.



Рис. 2.

Блоки выполняют функции изотермических сред с температурами морозильной камеры, лабораторной печи и комнаты, соответственно. Образцы перед опытом размещаются в металлическом стакане. Контроллер предназначен для автоматизированного управления опытом и сбора его экспериментальной информации.

Теплоизмерительная ячейка (рис. 1) является основным функциональным звеном установки. В ней размещаются термодатчики, тепломерный узел и сменный стакан с образцом. В совокупности с тремя массивными металлическими блоками и контроллером она обеспечивает заданные режимы замораживания и размораживания исследуемых образцов. Ячейка выполнена в виде многослойного сосуда, состоящего из двух вмонтированных друг в друга металлических стаканов *2* и *4*, разделенных теплоизоляционной прослойкой *3*. В опыте наружный стакан *2* контактирует поочередно через теплоизоляционную прослойку *11* с одним из массивных металлических блоков *1*. Стакан *5* с образцом *9* закрывается металлической крышкой *7* и вставляется в полость внутреннего стакана *4*. Стаканы *4*, *5* и крышка *7*, благодаря хорошему тепловому контакту, остаются изотермическими. На теплоизоляционное кольцо *6* в опытах устанавливается теплозащитный колпак *8*. Рабочие спаи термодатчиков размещаются так, как показано на рисунке, и регистрируют соответственно температуры оболочек ($t_1(\tau)$, $t_2(\tau)$) и центральной зоны образца ($t_3(\tau)$).

Тепловая модель ячейки с образцом в виде сплошного короткого цилиндра показана на рис. 3. В ее состав входят: образец *1*, металлические оболочки *2*, *4*, теплоизоляционные

прослойки *3*, *5*. Прослойка *3* является чувствительным элементом градиентного тепломера, а прослойка *5* оптимизирует интенсивность охлаждения или нагрева всей ячейки и образца в среде *6*. Рис. 4 отражает особенности распределения температуры в основных звеньях ячейки при ее охлаждении.

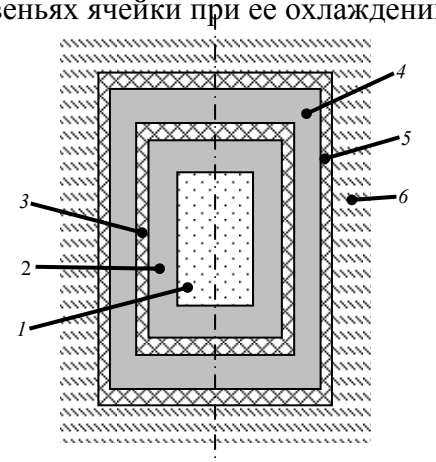


Рис. 3.

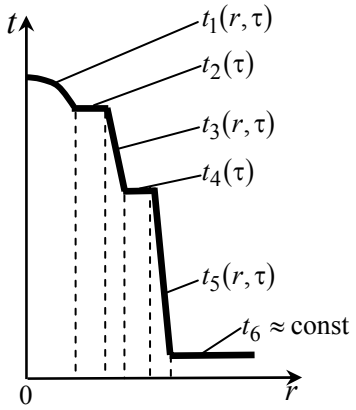


Рис. 4.

Расчетные соотношения для удельной теплоемкости $c(t)$, теплопроводности $\lambda(t)$, температуропроводности $a(t)$ и энтальпии $h(t)$ исследуемого образца были получены при теоретическом анализе температурных полей и выбранных ограничений на режим опыта и имеют вид:

$$c[t(\tau)]=\frac{K_{\text{т}}(t_2)|\vartheta_{\text{т}}(\tau)|-C_{\text{я}}(t_2)|b_{\text{я}}(\tau)|}{M\,|b_V(\tau)|}; \quad (1) \qquad a[t(\tau)]=\frac{|b_V(\tau)|R^2}{4\,|\vartheta_{0,\text{я}}(\tau)|}; \quad (2)$$

$$\lambda[t(\tau)]=\frac{K_{\text{т}}(\tau)|\vartheta_{\text{т}}(\tau)|-C_{\text{я}}(t_2)|b_{\text{я}}(\tau)|}{4\pi L|\vartheta_{0,\text{я}}(\tau)|}; \quad (3)$$

$$h[t(\tau),t(\tau_1)]=\frac{1}{M}\left\{\sum_{t_2(\tau_1)}^{t_2(\tau)}[K_{\text{т}}(t_2)\,|\vartheta_{\text{т}}(\tau)|\,\Delta\tau]-C_{\text{я}}(t_2)[t_2(\tau)-t_2(\tau_1)]\right\}, \quad (4)$$

где $K_{\text{т}}(t_2)$ – тепловая проводимость тепломера; $C_{\text{я}}(t_2)$ – теплоемкость ядра; *M*, *R*, *L* – масса, радиус и высота образца, соответственно; $\vartheta_{\text{т}}(\tau)$ – перепад температуры на тепломере; $\vartheta_{0,\text{я}}(\tau)$ – радиальный перепад температуры в образце; $b_V(\tau)$ – скорость изменения среднеобъемной температуры образца; τ_1 –момент времени, соответствующий началу обработки результатов опыта; $\Delta\tau$ – промежуток времени между соседними измерениями (шаг опыта). Параметры $K_{\text{т}}(t_2)$, $C_{\text{я}}(t_2)$ являются «постоянными» ячейки.

Относительная влажность образца и доля невымороженной влаги определяются посредством сравнительного анализа графика удельной энтальпии образца и прямых, характеризующих изменение энтальпии h_1, h_2 замороженного и размороженного образца (рис. 5).

Помимо общего теплового анализа ячейки в диссертации были учтены поправки на начальную стадию опыта и влияние дна стакана на цилиндрическое температурное поле образца. Поправочные соотношения на начальную стадию справедливы при 0,1<Fo<0,5. Анализ влияния дна стакана показал, что в верхней зоне образца $H_{\text{сп}}$, отстоящей от дна на величину его радиуса, температурное поле сохраняется одномерным цилиндрическим (рис. 6). Это ограничение учитывалось при установке центрального термодатчика.

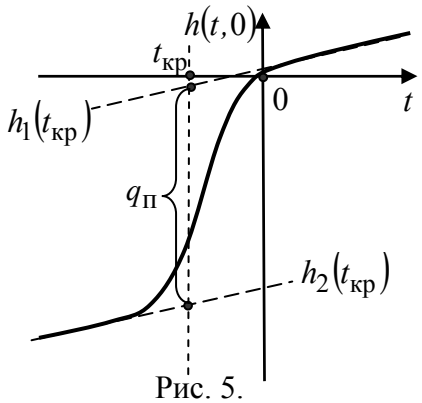


Рис. 5.

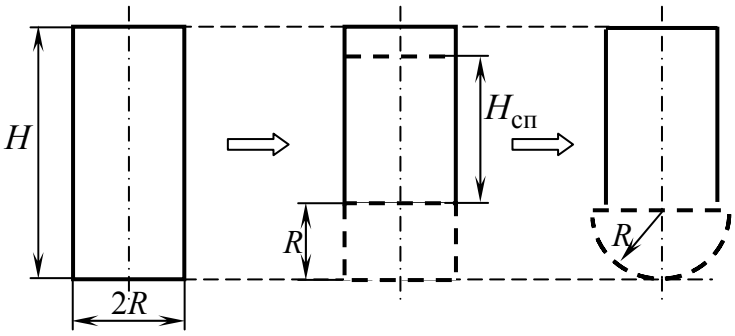


Рис. 6.

Другая важная особенность проявляется, когда в ячейке исследуются жидкости, обладающие низкой вязкостью. Для комплексного исследования ТФХ жидких образцов разработана «антиконвекционная» вставка щелевого типа. Ее внешний вид представлен на рис. 7. Вставка состоит из набора полимерных дисков толщиной 0,2 мм, насаженных на полимерную трубочку с шагом примерно 2 мм. В щелях вставки конвекция в образцах не проявляется, т. к. выполняется условие $\mathrm{Gr}\,\mathrm{Pr} = 200 < 1000$. Опыты с водой подтвердили это утверждение. Так, без вставки измеренная теплопроводность воды превышала табличное значение в несколько раз, а со вставкой – практически совпадала с ним. Результаты контрольных опытов с водой показаны на рис. 8.

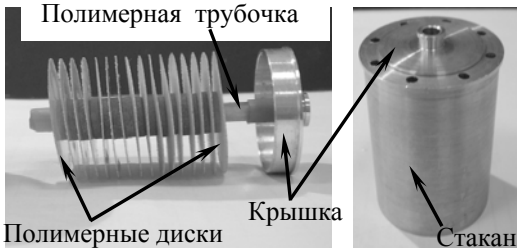


Рис. 7.

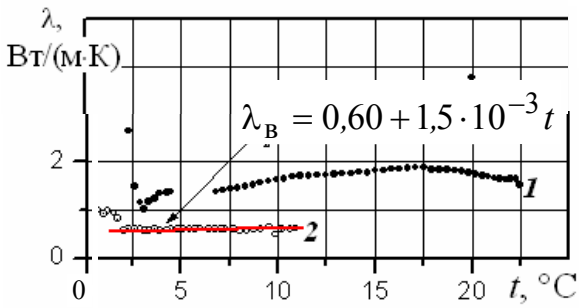


Рис. 8.

Процедура проведения опытов. Режим замораживания образца. В сменный дюралевый стакан (рис. 7) заправляется исследуемый образец и помещается в гнездо теплоизмерительной ячейки. Ячейка размещается на торцевой поверхности металлического блока, находящегося при комнатной температуре. В память контроллера вводятся исходные параметры опыта (масса образца *M*, число измерений *N*, интервал между измерениями $\Delta\tau$ и температура холодных спаев $t_к$). Рабочие концы термопар № 2 и № 3 устанавливаются так, как показано на рис. 2. Затем ячейка переносится оператором в морозильную камеру на заранее охлажденный блок, после чего контроллер берет управление опытом всецело на себя, регистрируя через заданный интервал времени (шаг) показания термодатчиков и фиксируя их в своей памяти. После завершения опыта оператор по специальной программе переносит всю полученную информацию в компьютер. Для перехода к опыту в режиме размораживания следует вынуть тепловую ячейку из морозильной камеры и установить ее на металлический блок, который находится на рабочем столе или же в лабораторной печи. После этого оператор вновь включает контроллер и запускает новый опыт с прежними установками.

Алгоритм расчета ТФХ. Обработка экспериментальных данных проводилась на персональном компьютере по следующему алгоритму: 1) расчет температур каждого датчика $t_i(\tau) = t_к + n E_i(\tau)$, где *i*=1, 2, 3 – номера датчиков; 2) расчет среднеобъемной температуры образца $t_V(\tau) = 0{,}5[t_2(\tau) + t_3(\tau)]$; 3) расчет перепадов температур на тепломере $\vartheta_т(\tau) = t_1(\tau) - t_2(\tau)$ и в образце $\vartheta_{обр}(\tau) = t_2(\tau) - t_3(\tau)$; 4) определение скорости изме-

нения температур внутреннего стакана $b_1(\tau)=[t_2(j)-t_2(k)]/[\tau(j)-\tau(k)]$ и среднеобъемной температуры образца $b_V(\tau)=[t_V(j)-t_V(k)]/[\tau(j)-\tau(k)]$; 5) вычисляются суммарный поток, проникающий через тепломер $q_{\text{т}}(\tau_i)=K_{\text{т}}[t_2(\tau)]\vartheta_{\text{т}}(\tau)$, и тепловой поток, который поглощается или выделяется ядром ячейки $q_{\text{я}}(\tau)=C_{\text{я}}[t_2(\tau)]b_1(\tau)$. Затем с помощью выражений (1)–(3) определяют теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность образца, соответственно. Для расчета удельной энтальпии используется выражение (4).

Методика градуировки. Экспериментальный стенд имеет две «постоянные»: тепловую проводимость $K_{\text{т}}(t_2)$ тепломера и теплоемкость $C_{\text{я}}(t_2)$ ядра ячейки. С целью их определения была выполнена серия опытов с образцовыми материалами. Для определения $K_{\text{т}}(t_2)$ и $C_{\text{я}}(t_2)$ проводились две серии опытов: 1) опыт с пустым стаканом; 2) опыт с образцом из дюралюминия Д16. В обоих случаях опыты проводились отдельно в режимах охлаждения и нагрева. Необходимость раздельной градуировки обусловлена тем, что теплопроводность теплоизоляционной прослойки тепломера заметно зависит от температуры, а тепловую проводимость тепломера по практическим соображениям приходится в каждом режиме относить к температуре съемного стакана.

В результате градуировки получены следующие зависимости. Режим охлаждения: $K_{\text{т(о)}}(t_2)=0{,}314+0{,}834\cdot10^{-3}t_2(\tau)$ и $C_{\text{я(о)}}(t_2)=89{,}4+0{,}091t_2(\tau)$; режим нагрева: $K_{\text{т(н)}}(t_2)=0{,}296+0{,}965\cdot10^{-3}t_2(\tau)$ и $C_{\text{я(н)}}(t_2)=93{,}2+0{,}171t_2(\tau)$.

В процессе работы в совокупности было исследовано более 100 образцов, которые являются наиболее распространенными влагосодержащими материалами: 1) пищевые продукты животного и растительного происхождения, 2) водные растворы сахарозы; 3) грунтовые породы (глина, песок); 4) горные породы глубинного бурения. Измерения проводились по заказам кафедр СПбГУНиПТ и внешних организаций. Ниже для иллюстрации отражены некоторые результаты проведенных систематизированных исследований.

На рис. 12 – 15 представлены температурные зависимости теплофизических характеристик телятины. Графики энтальпии (рис. 12) и теплоемкости (рис. 13) в режимах замораживания и размораживания показывают необратимость свойств, которая проявляется во всех влагосодержащих веществах. По графику теплоемкости для всех объектов исследования определены криоскопические температуры, для телятины она составляет –1,3 °С.

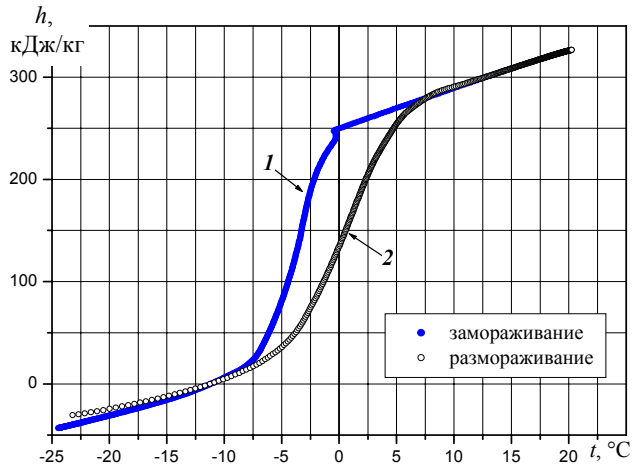


Рис. 12.

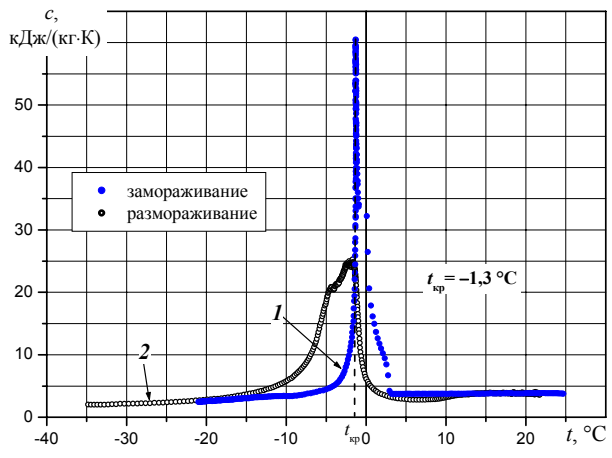


Рис. 13.

На рис. 14 и 15 показаны экспериментальные температурные зависимости теплопроводности и температуропроводности мяса.

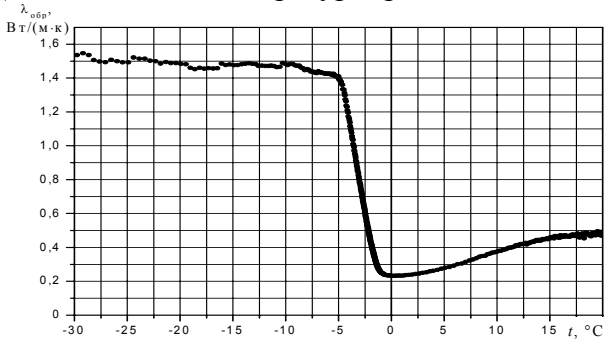


Рис. 14.

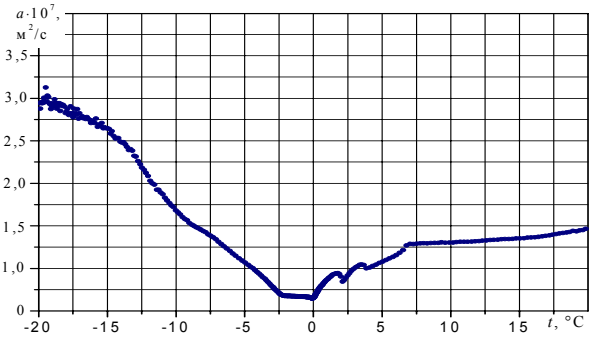


Рис. 15.

На рис. 16 – 17 показаны температурные зависимости доли невымороженной влаги и энтальпии фазового перехода слив и яблок.

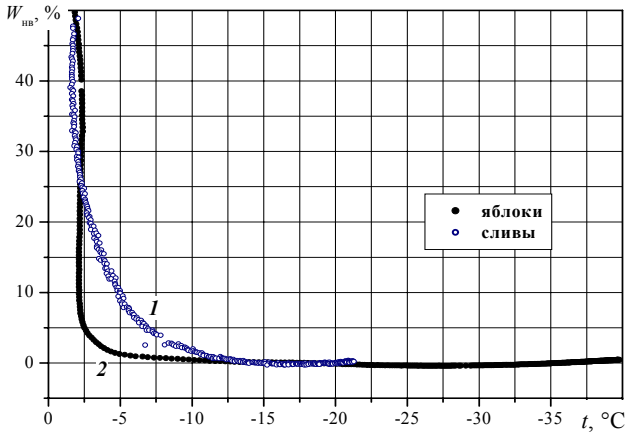


Рис. 16.

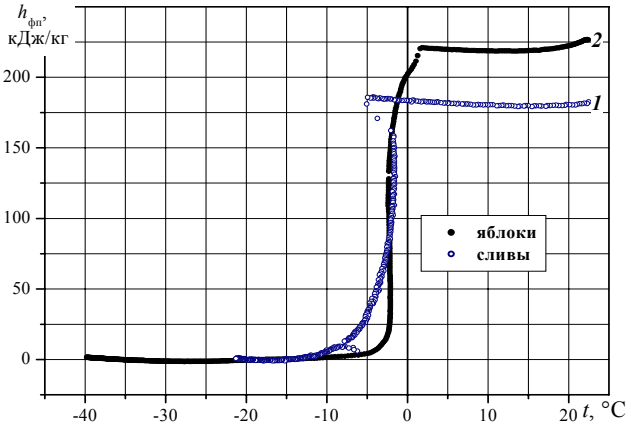


Рис. 17.

Полученные данные о тепловлажностных характеристиках мяса, сливы и яблок позволяют рассчитать требуемую холодопроизводительность и подобрать соответствующее холодильное оборудование.

Теплофизические характеристики водных растворов сахарозы изучены в зависимости от их концентрации. В результате проведенных исследований были получены температурные зависимости теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности и энтальпии исследуемых образцов, а также значения криоскопических температур и температур их переохлаждения (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемое вещество	Концентрация раствора N, %	Значение температуры переохлаждения $t_{\text{П}}$, °С	Значение криоскопической температуры $t_{\text{кр}}$, °С
Дистиллированная вода	–	–1,5	0
Раствор № 1	15	–2,7	–1,8
Раствор № 2	33	–3,9	–2,4
Раствор № 3	60	–8,8	–5,4
Раствор № 4	75	–11,9	–6,7

На рис. 18 и 19 представлены экспериментальные зависимости энтальпии этих образцов в режиме замораживания и размораживания.

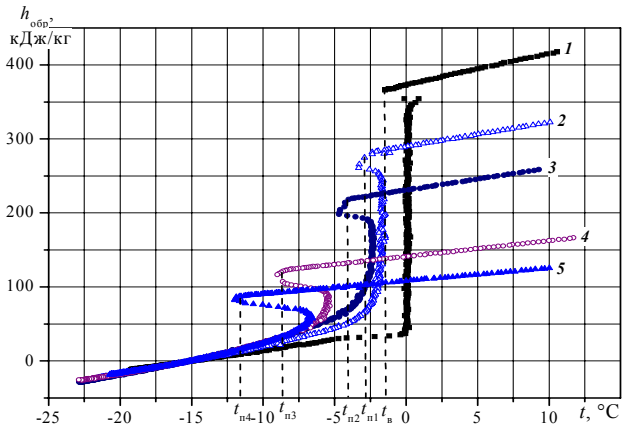


Рис. 18.

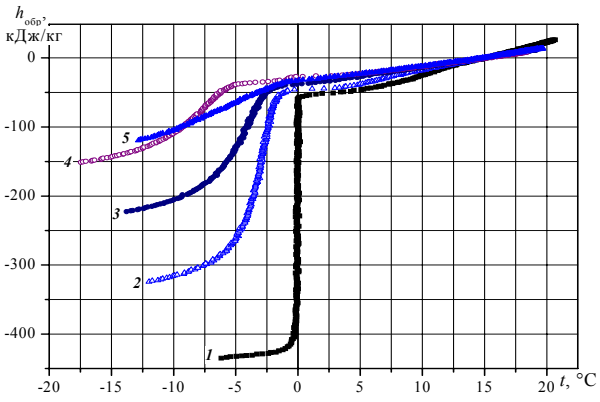


Рис. 19.

Во всех растворах, как и в дистиллированной воде, при замораживании отчетливо проявляется явление переохлаждения (рис. 18). Важно, что в опытах в режиме размораживания (рис. 19) аналогичный эффект перегрева как в воде, так и во всех растворах, отсутствует. Это означает, что при замораживании водных растворов возникает зона термодинамически неустойчивого состояния, а при размораживании неустойчивость не наблюдается.

На рис. 20 показаны экспериментальные кривые теплопроводности (*а*) и температуропроводности (*б*) растворов сахарозы от температуры.

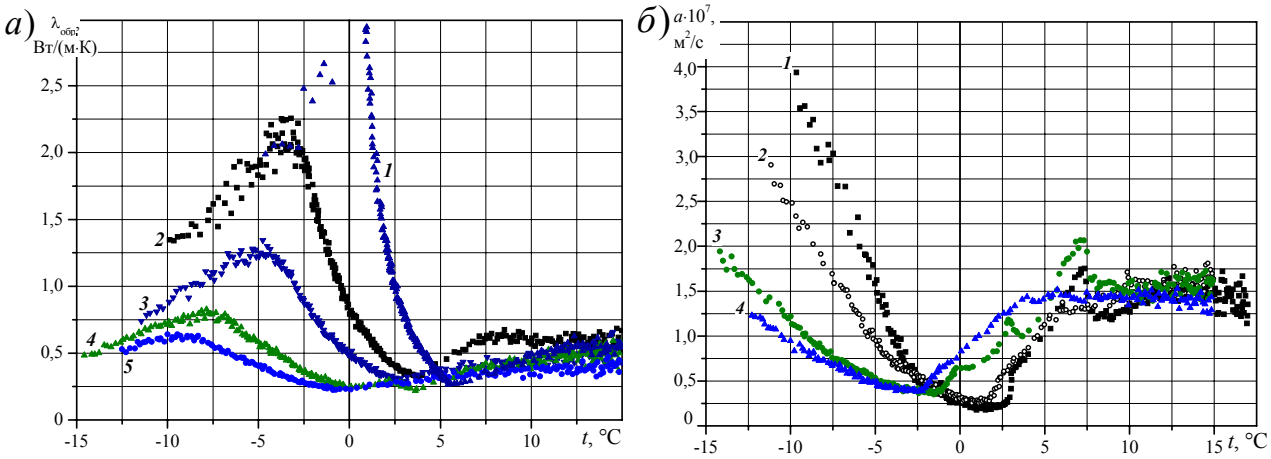


Рис. 20.

Видно, что теплопроводность и температуропроводность сиропов с увеличением концентрации сахарозы заметно снижаются, причем как в области положительных, так и отрицательных температур.

Полученные результаты использованы на кафедре технологии мясных, рыбных продуктов и консервирования холодом СПбГУНиПТ при инженерных расчетах технологических процессов размораживания плодов и ягод, а также при использовании растворов в качестве теплоносителей.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения криоскопических температур, теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности в талом и мерзлом состояниях для глины и пылеватого песка Бованенского месторождения полуострова Ямал. Исследования были проведены по запросу ОАО «ФУНДАМЕНТПРОЕКТ».

Таблица 2

Результаты исследования теплофизических свойств грунтов

Название грунта	Глубина отбора, м	Влажность грунта, %	Криоскопическая температура, °С	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)		Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)		Коэффициент температуропроводности, м^2/с	
				$c_т$	$c_м$	$\lambda_т$	$\lambda_м$	$a_т \cdot 10^6$	$a_м \cdot 10^6$
Песок пылеватый	14,1–14,3	25,4	–0,50	1120	596	1,26	2,27	0,378	1,059
Глина легкая	3,3–3,6	49,2	–2,96	2021	1720	0,97	1,69	0,227	0,382

По заказу НИИ галургии Пермского края были выполнены исследования твердых горных пород, добытых при бурении скважины с глубины от 38 до 212 м. На рис. 21 и 22 показаны зависимости λ и *c* от глубины залегания. Из них видно, что теплоемкость образцов меняется слабо, находясь в интервале 850 – 980 Дж/(кг·К). На графике теплопроводности прослеживается некоторая зависимость λ от глубины залегания. Также было установлено, что чем больше плотность образца, тем выше его теплопроводность (рис. 23).

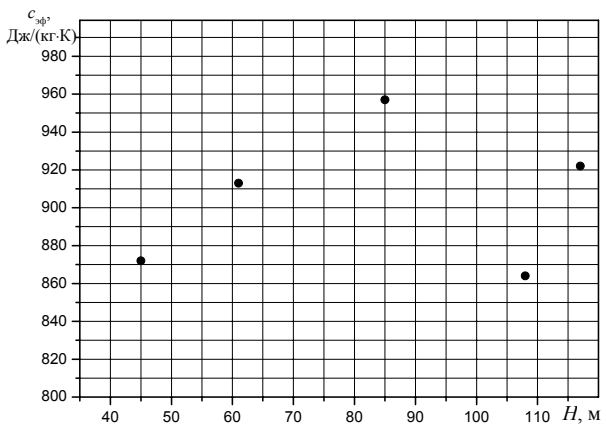


Рис. 21.

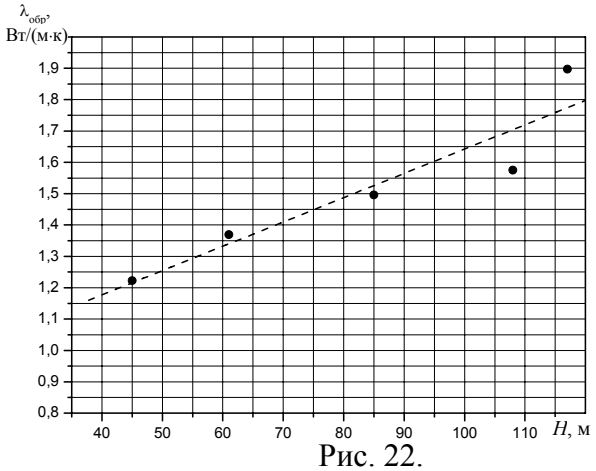


Рис. 22.

На рис. 24 представлены температурные зависимости энтальпии воды, увлажненного и засоленного песка. При замораживании кварцевого песка с влажностью 10 % наблюдается как и для воды явление переохлаждения содержащейся в нем влаги до $-2{,}7$ °С, а затем процесс замораживания влаги происходит при $t_{фп} \approx -0{,}6$ °С. Кривая *3* отражает процесс замораживания засоленного кварцевого песка. Фазовый переход проходит в температурной области от -15 до $-7{,}5$ °С, сопровождаясь двойным переохлаждением влаги.

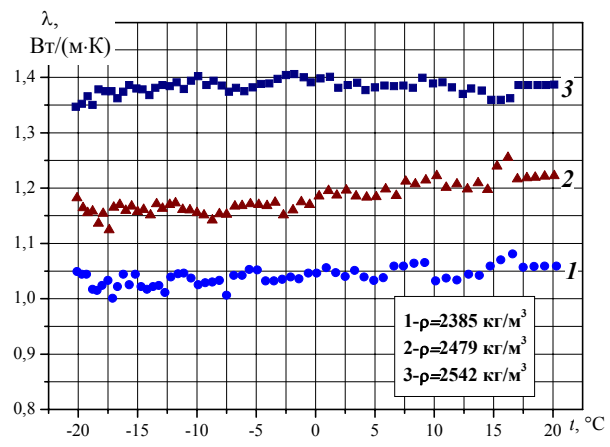


Рис. 23.

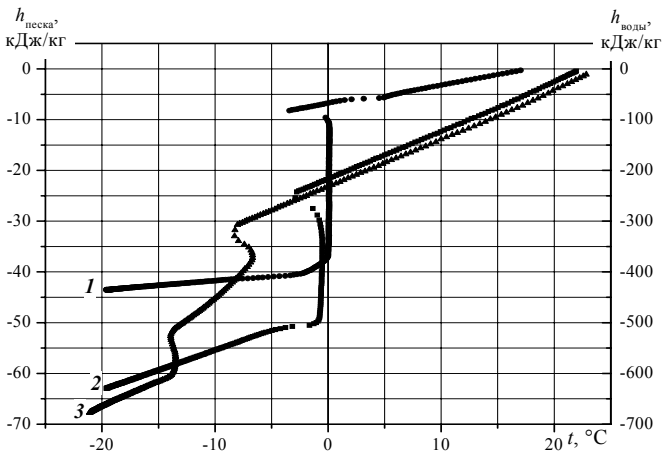


Рис. 24.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Аналитически обоснован динамический метод исследования тепловлажностных свойств образцов цилиндрической формы при их замораживании и размораживании в широкой области температур в зонах резкого изменения свойств.

2. Получены в комплексе новые данные об энтальпии, теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности и дифференциальной теплоте фазовых превращений разнообразных пищевых продуктов, грунтовых и горных пород, а также водных растворов сахарозы.

3. Выявлено, что у большинства влагосодержащих материалов отчетливо прослеживается гистерезисный характер их тепловых свойств, что свидетельствует о необратимости медленно протекающих в них процессов.

4. Определены криоскопические температуры разнообразных влагосодержащих материалов.

5. Показано, что во всех увлажненных материалах при замораживании проявляется эффект переохлаждения содержащейся в них как свободной, так и связанной влаги, который может достигать (3…7) К, после чего образец в течение нескольких секунд во всем своем объеме резко повышает температуру до своего устойчивого криоскопического уровня.

6. Найдены зависимости теплофизических характеристик водных растворов сахарозы от концентрации.

7. Создан универсальный измерительный стенд, позволяющий исследовать комплекс тепловлажностных характеристик образцов как функций температуры в диапазоне (–60…80) °С. Стенд обеспечивает определение теплоемкости образца с погрешностью 5 %, теплопроводности и температуропроводности – 7 %.

Литература

1. Куслиева (Тамбулатова) Е.В. Методика расчета теплофизических характеристик в динамических методах / В сб. «Проблемы техники и технологии пищевых производств». – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – С. 58–68. (Рукопись депонирована в ВИНИТИ, № 535-В2008, 26.06.2008).

2. Баранов И.В., Куслиева (Тамбулатова) Е.В., Ушакова О.К. Автоматизированный прибор для комплексных исследований теплофизических свойств жидкостей и пастообразных материалов / Электронный научный журнал «Холодильная техника и кондиционирование», № 2. – СПб: СПбГУНиПТ, 2008.

3. Платунов Е.С., Баранов И.В., Куслиева (Тамбулатова) Е.В., Сергеев С.В. Прибор для комплексного исследования теплофизических свойств влагосодержащих материалов // Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, № 1. С. 143 – 146.

4. Платунов Е. С., Баранов И. В., Куслиева (Тамбулатова) Е. В. Автоматизированный прибор для измерений теплофизических характеристик влагосодержащих материалов / Вестник МАХ, № 3, 2009. С. 36–40.

5. Тамбулатова Е.В., Платунов Е.С., Баранов И.В. Результаты исследований теплофизических свойств водных растворов сахарозы / Вестник МАХ, № 3, 2010. – С. 41 – 46.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербурга

УДК 536.12

ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Большев К. Н., Иванов В. А.
Институт физико-технических проблем Севера СО РАН
Россия, г. Якутск

Современные экспериментальные задачи и исследования немыслимы без применения цифровых измерительных технологий. Они существенно облегчают процесс регистрации, сохранения, обработки, визуализации и интерпретации экспериментальных данных

Существует множество готовых серийных измерительных систем и комплексов для осуществления этих задач. Однако, не говоря уже о существенной стоимости такого оборудования, множество экспериментальных идей и проблем требуют индивидуального подхода и индивидуальной автоматизации с применением более гибкого и универсального оборудования и разработкой специального программного обеспечения.

Такие задачи регулярно возникают перед нами и мы бы хотели привести несколько примеров реализации автоматизированных приборов и установок проведенных в разное время в нашей лаборатории.

Автоматизированная установка для определения теплопроводности методом цилиндрического зонда постоянной мощности.

Данный прибор был создан с использованием компьютерно-измерительной системы «Аксамит 6.25» [5].

Схема установки (Рис. 1) представляет собой токовую цепь, состоящую из нагревателя в зонде, присоединенного к источнику питания через реле, управляемое «Аксамитом». На поверхности зонда установлена термопара, холодный спай которой находиться в нулевой температуре (тающий лед). Мощность нагревателя зонда измеряется через образцовое сопротивление.

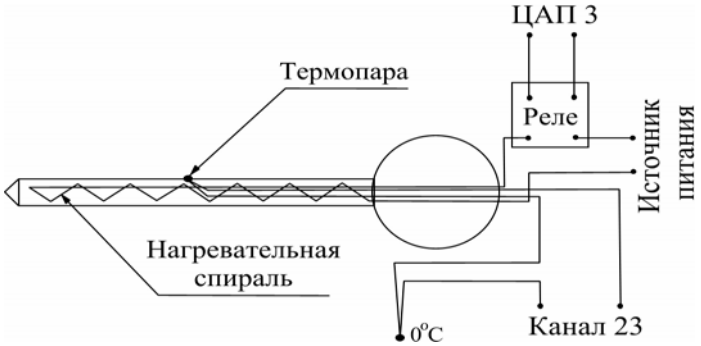


Рис. 1. Схема прибора для определения теплопроводности методом цилиндрического зонда постоянной мощности

Данная установка реализует метод Майзенера для цилиндрического источника постоянной мощности, позволяющий определить все теплофизические характеристики исследуемой среды.

Значение температуры T в среде на расстоянии R от источника тепла представляется в виде

$$T = \frac{q_l}{4\pi\lambda}\left\{-Ei\left(-\frac{R^2}{4\pi t}\right)\right\} = \frac{q_l}{2\pi\lambda}\left\{J\left(\frac{R}{2\sqrt{at}}\right)\right\} \quad (1)$$

где $q_l = \frac{0{,}864 J^2 R}{L}$ – мощность теплового источника на единицу длины

$-Ei(-x)$ и $J(x)$ - интегральные показательные функции.

Для этого необходимо знать функции.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_1}}\right)}{J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_2}}\right)} = f(a) \text{ и } J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_1}}\right) = f_1(a),\ J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_2}}\right) = f_2(a) \quad (2)$$

Значения данных функций находятся разложением их в сходящийся ряд.

Зная из опыта отношение $\frac{T_1}{T_2}$ при определенных значениях t_1 и t_2, находится коэффициент температуропроводности. Коэффициент теплопроводности определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{q_l}{2\pi T_1} J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_1}}\right) \text{ или } \lambda = \frac{q_l}{2\pi T_2} J\left(\frac{R}{2\sqrt{at_2}}\right) \quad (3)$$

Установка неоднократно использовался для определения теплопроводности дисперсных сред, строительных и теплоизоляционных материалов.

Автоматизация измерений теплопроводности алмазов на базе устройства контроля теплопроводности алмазов «УКТ-3».

Автоматизация в данном случае проводилась на основе уже имевшегося устройства контроля теплопроводности алмазов «УКТ – 3» производства ГИНАЛМАЗЗОЛОТО [5], автоматизация заключалась в сборке управляющей схемы и написании программы управления измерениями и определения теплопроводности.

В качестве рабочего метода используется метод стягивания теплового потока [3]. Суть данного метода заключается в следующем:

Основная конструкция установки представлена на рис 2. Холодный конец представляет собой алмазную иглу из безазотного алмаза, устанавливаемую в центр образца. Под образцом находиться нагреватель (транзистор) с вмонтированным в него «столиком» из безазотного алмаза. В качестве нагревателя используется транзистор КТ 818Б, в качестве микрохолодильника – элемент Пельтье.

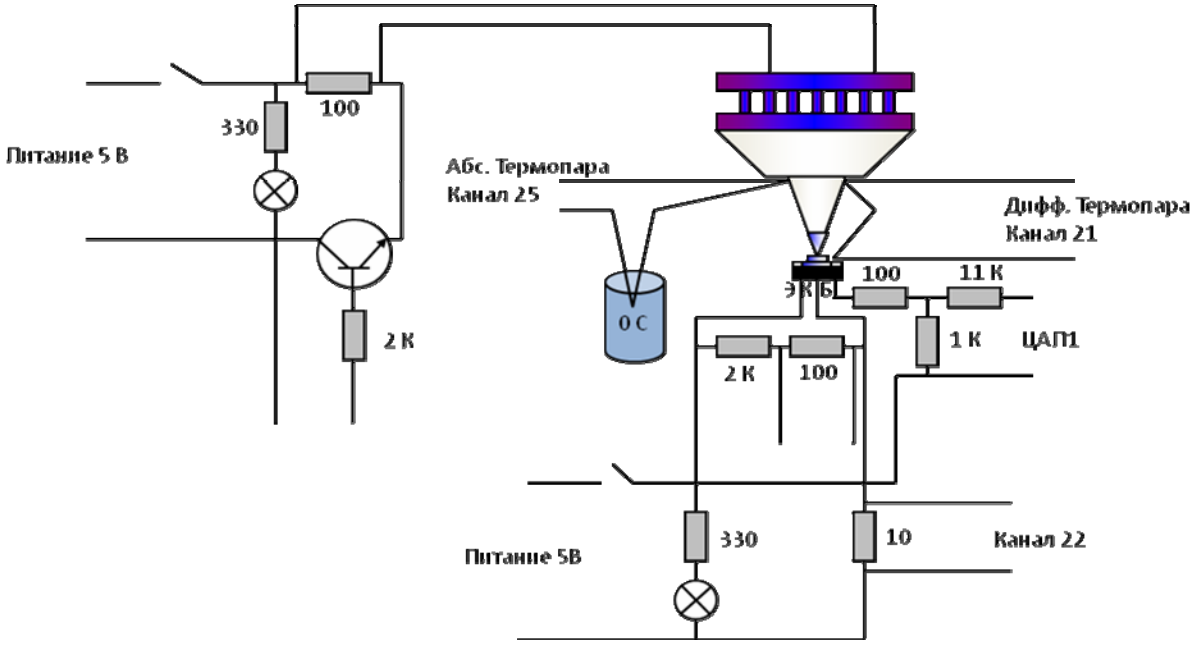


Рис. 2. Схема автоматизированного прибора для определения теплопроводности алмазов

При включении установки транзистор разогревается до температуры T_1 , а игла охлаждается до температуры T_2 . Исследуемый образец (алмаз) помещают между наконечником иглы из беззазотного алмаза и алмазным столиком вмонтированым в транзистор, после чего система автоматической обратной связи поддерживает разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$ неизменной, при этом мощность нагрева транзистора увеличится на величину

$$\Delta Q = I_Э \alpha \Delta U , \tag{4}$$

где $I_Э$ – ток эмиттера; α – коэффициент передачи по току транзистора, ΔU – изменение напряжения на коллекторе транзистора.

Тепловое сопротивление тракта между эмиттером транзистора и теплодатчиком равно

$$R_Т = R_П + \frac{1}{B\lambda a} = \frac{\Delta T}{\Delta Q}, \tag{5}$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$; B – коэффициент (B = π); λ – теплопроводность алмазного образца; a – радиус площади контакта иглы и образца; $R_П$ - последовательное термическое сопротивление всех элементов между эмиттерным переходом транзистора – нагревателя, являющегося датчиком температуры, и датчиком 13 на медном теплоотводе 1, за исключением теплового сопротивления стягивания образца $1/B \cdot \lambda \cdot a$. При неизменных величинах $I_Э$, α, ΔT, a

$$\Delta U = \frac{Ba\Delta T / I_Э \alpha}{BaR_П + 1/\lambda}, \tag{6}$$

Обозначим

$$A_1 = BaR_П + 1/\lambda , \tag{7}$$

$$A_2 = Ba\Delta T / I_Э\alpha\,, \tag{8}$$

или

$$\Delta U = \frac{\mathrm{A}_2}{\mathrm{A}_1 + 1/\lambda} \tag{9}$$

откуда теплопроводность контролируемых алмазных образцов рассчитывается по формуле

$$\lambda = \frac{1}{\dfrac{A_2}{\Delta U} - A_1}\,. \tag{10}$$

Величины A_2 и A_1 могут быть определены на основе измерений $\Delta U_{\text{ст1}}$ и $\Delta U_{\text{ст2}}$ двух эталонных образцов с известными значениями теплопроводности $\lambda_{\text{ст1}}$ и $\lambda_{\text{ст2}}$

$$\lambda_{\text{ст1}} = \frac{1}{\dfrac{A_2}{\Delta U_{\text{ст1}}} - A_1}\,, \tag{11}$$

$$\lambda_{\text{ст2}} = \frac{1}{\dfrac{A_2}{\Delta U_{\text{ст2}}} - A_1}\,, \tag{12}$$

$$\mathrm{A}_1 = \frac{\Delta U_{\text{ст2}} / \lambda_{\text{ст2}} - \Delta U_{\text{ст1}} / \lambda_{\text{ст1}}}{\Delta U_{\text{ст1}} - \Delta U_{\text{ст2}}}\,, \tag{13}$$

$$\mathrm{A}_2 = \Delta U_{\text{ст1}}(\mathrm{A}_1 + 1/\lambda_{\text{ст1}})\,. \tag{14}$$

Формулы (13) и (14) используют при градуировке алмазного прибора [4].

Была произведена градуировка установки и получены значения градуировочных постоянных.

Автоматизация измерений теплопроводности материалов на базе установки ИТСМ-1.

В данном случае автоматизация проводилась с целью восстановления работоспособности установки для определения теплопроводности строительных материалов ИТСМ-1 [2] (рис. 3) с помощью компьютерно-измерительной системы «Аксамит 9.02».

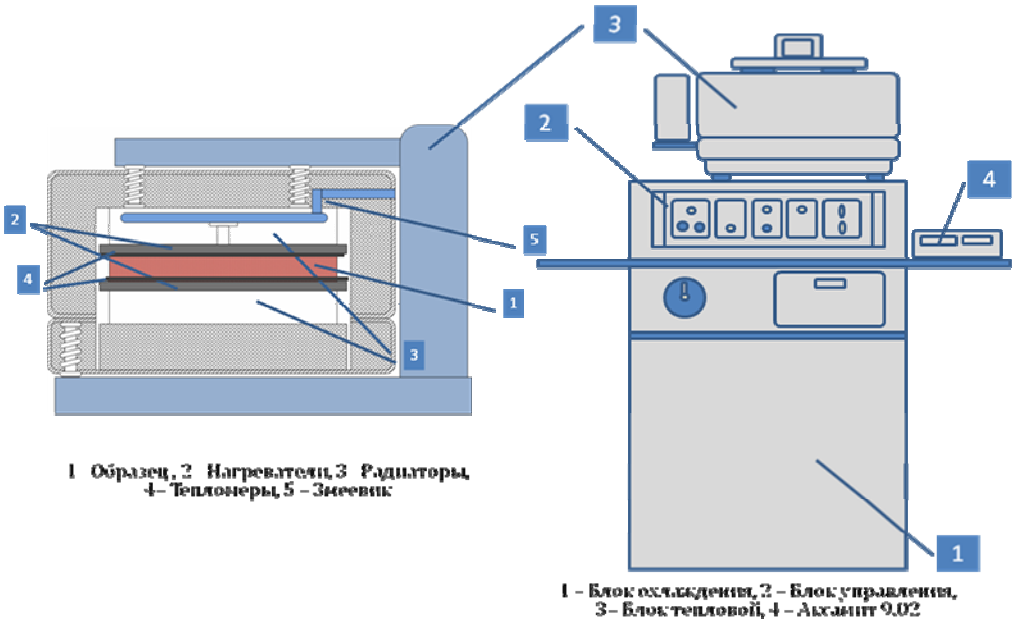


Рис. 3. Устройство ИТСМ -1

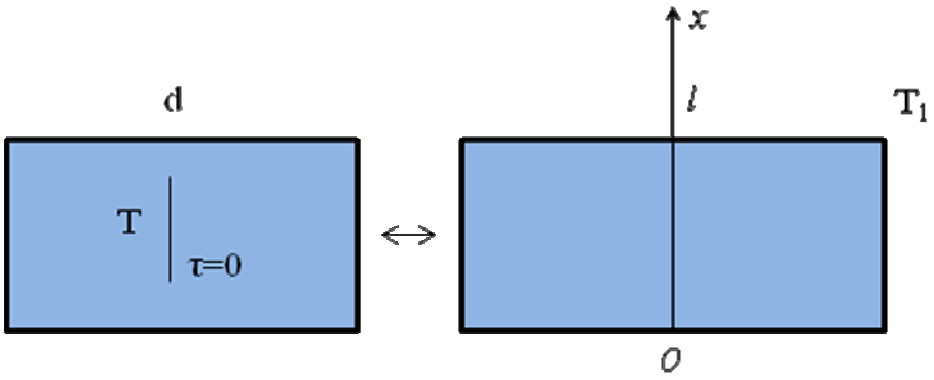


Рис. 4. Тепловая схема.

Метод данной установки заключается в создании и поддержании однородного одномерного температурного поля в образце толщиной L (Рис. 4). Тогда теплопроводность рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \frac{h}{\frac{U_0}{k_T - U_T} - 2P_K} \qquad (15)$$

где U_0 – перепад температуры на образце, U_T – сумма сигналов перепадов температуры на тепломерах с двух сторон образца, k_T - тепловая проводимость тепломеров. $2P_K$ – контактные тепловые сопротивления (~ 0.01 (м^2·К)/Вт) [2]. Автоматизация заключалась в сборке измерительной схемы и написании программы управления измерениями и определения теплопроводности на языке Delphi 7. С помощью модернизированной установки ИТСМ-1 был успешно проведен ряд экспериментов с эталонными образцами и различными теплоизоляционными и строительными материалами.

Автоматизированная установка для низкотемпературных натурных испытаний сосудов высоких давлений.

Данная установка была разработана совместно с лабораторией прочности материалов и конструкций специально для проведения серии экспериментов с кислородными баллонами.

Эксперимент заключался в следующем: Берется кислородный баллон. На поверхность баллона наносится продольный надрез (искусственный дефект) До эксперимента измеряются осевые и продольные остаточные напряжения баллона. Затем в баллон помещаются датчики: Медь – копелевые термопары и датчики давления - барорезисторы на основе моносульфида самария (попарно). Эти датчики использовались впервые. Эти датчики давления были разработаны совместно ФТИ им Иоффе. На поверхность баллона крепятся тензодатчики в виде тензорозеток и датчики раскрытия. Затем баллон выносится на улицу (температура отрицательная) и заливается водой. Через некоторое время баллон под действием расширения замерзающей воды разрывается, образуется трещина идущая от надреза.

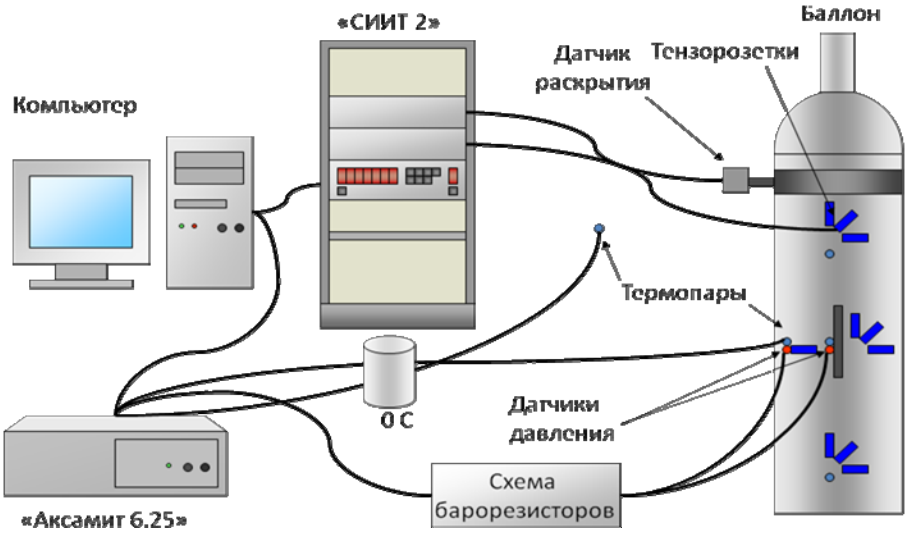


Рис. 5. Схема автоматизированной установки для низкотемпературных испытаний

Цель экспериментов – подготовка к испытаниям фрагментов газопровода с целью прогнозирования их эксплуатационных характеристик.

Для реализации данного эксперимента была создана автоматизированная установка, объединившая на базе персонального компьютера тензометрическую станцию «СИИТ 2» и КИС «Аксамит 6.25». «СИИТ 2» первоначально был рассчитан на работу с компьютерами типа Электроника-60, для сопряжения с компьютерами типа IBM была разработана плата параллельного интерфейса. «СИИТ 2» использовался для преобразования сигналов с тензодатчиков и датчиков раскрытия. Аксамит использовался для термопар и датчиков давления. Была написана программа регистрации и отображения данных в процессе эксперимента на языке Turbo Pascal 7 (рис. 6). Она опрашивала все датчики с минимально возможным интервалом времени и записывала первичные данные, только при наличии существенных изменений в показаниях датчиков. Также была написана программа обработки данных на языке Delphi 7 (рис. 7), переводящая первичные данные, записанные в файл в физические величины и отображающая их на графике.

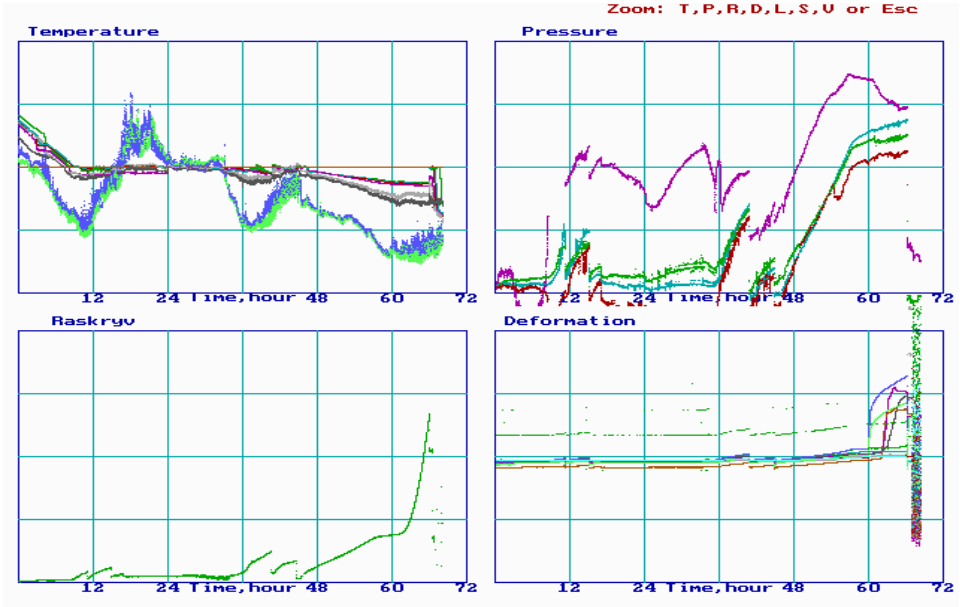


Рис. 6. Программа для регистрации данных

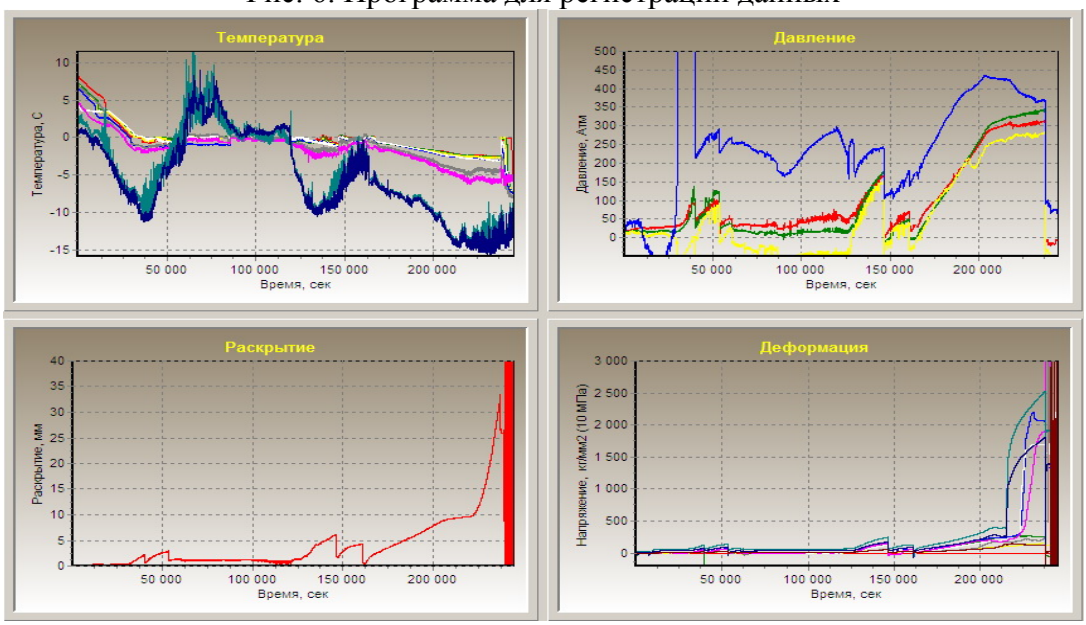


Рис. 7. Программа обработки полученных данных.

Была проведена серия испытаний, испытания длились на протяжении почти 3 суток т. к. температура наружного воздуха была недостаточно низкой и изменялась от 10 до –10. Вследствие этого мы получили возможность наблюдать интересные явления. Графики давления в сосуде имеют не монотонно растущий характер, как ожидалось сначала. Как видно, давление в сосуде периодически сбрасывалось, доходя до 100…200 атмосфер. Одновременно с этим происходило расширение баллона, исходя из показаний датчика раскрытия и обратное его резкое сжатие. Также такие сбросы давления сопровождались небольшими повышениями температуры внутри баллона на 0.5 – 1 градус.

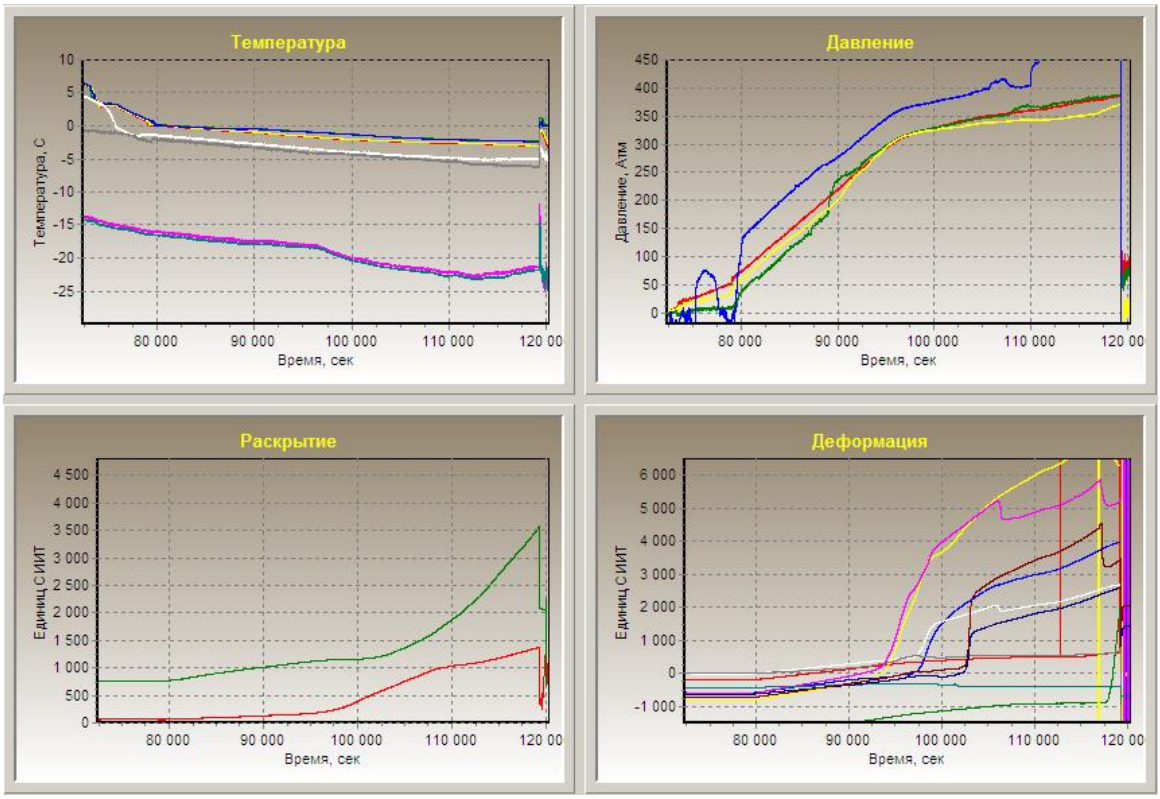


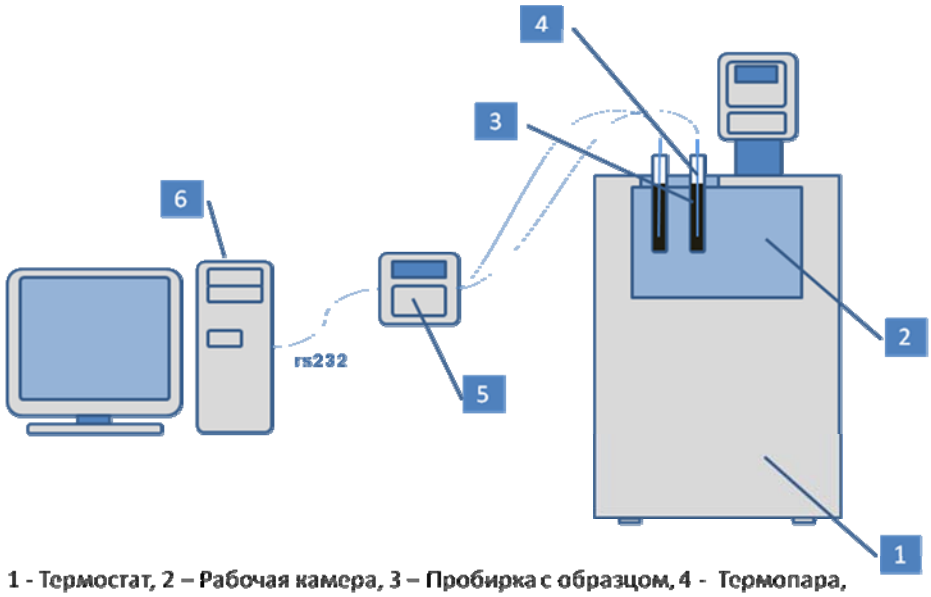
Рис. 8. Результаты третьей серии испытаний

Такое поведение давления можно объяснить тем, что лед, постепенно намораживаясь на стенки сосуда, при высоких значениях давления начинает резко разрушаться в шугу, имеющую меньший объем, происходит сброс давления и резкое уменьшение объема сосуда, вследствие чего и происходит скачок температуры. Такой же скачок температуры, но уже большего порядка, происходит и после разрыва баллона. Причем повышается даже температура окружающего баллон воздуха. Это хорошо видно на последующих графиках.

Скорость оледенения шла быстрее и тех сбросов давления, которые наблюдались в прошлом году, уже не было. То есть процесс замораживания проходил устойчивее. Но в момент разрыва баллона все же присутствует существенный скачок температуры как внутри баллона, так и в окружающем его воздухе. Эти скачки тоже можно объяснить исходя из того, что в момент разрыва баллона силы напряжения пропадают и его объем моментально сокращается (что также подтверждается показаниями датчиков раскрытия).

Автоматизация температурных исследований образцов нефти.

Основной задачей в данном случае была периодическая регистрация температуры образцов при постепенном их охлаждении и нагреве. Для этих целей использовался термостат КРИО-ВТ-05-01, преобразователь сигналов «Теркон», предназначенный для измерения сигналов термопар и термометров сопротивления, вычисления значений температуры и передаче этих значений в ПК [6], хромель-алюмелевые термопары и образцовый резистор сопротивлении ТСПН-5. Схема установки показана на рис. 9.



1 - Термостат, 2 – Рабочая камера, 3 – Пробирка с образцом, 4 - Термопара, 5 – преобразователь ТЕРКОН, 6 – ПК.

Рис. 9. Схема автоматизации температурных исследований образцов нефти

Для опроса и регистрации данных с преобразователя «Теркон» была разработана программа на языке Delphi 2006 (Рис. 10). Исследовались два образца нефти – западно-сибирская нефть и ирелях-ская нефть.

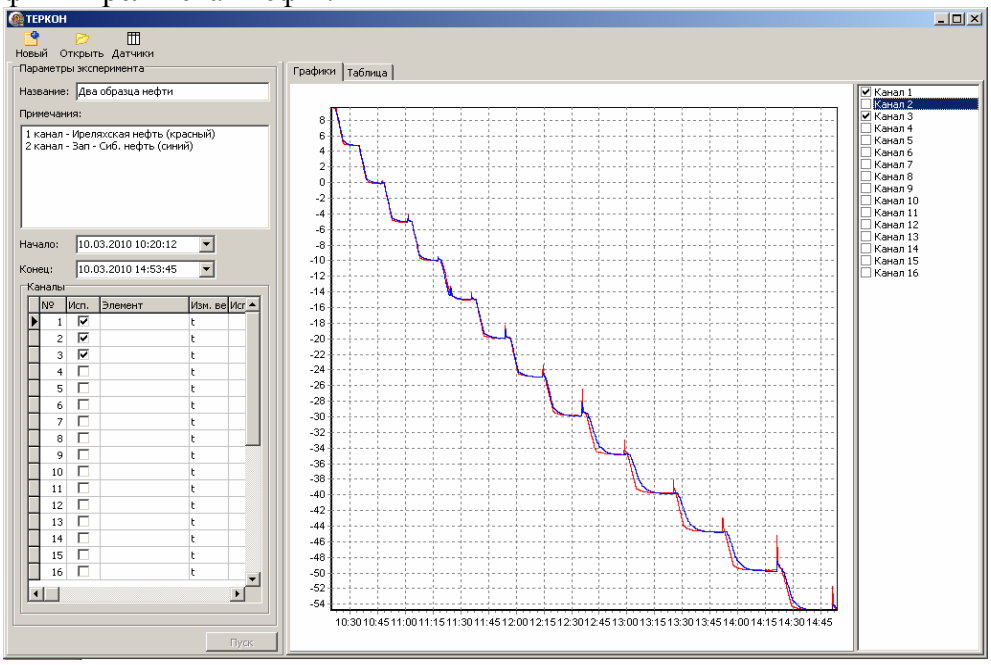


Рис. 10. Программа для опроса и регистрации данных с преобразователя «Теркон»

В результате испытаний получены термограммы образцов, наглядно существенное отличие между данными двумя образцами (рис. 11).

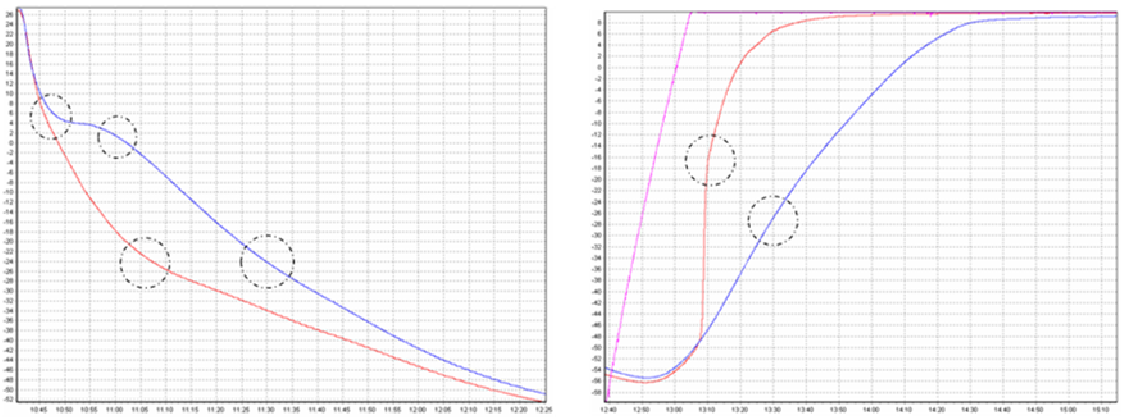


Рис. 11. Графики изменения температуры образцов при охлаждении и нагреве

ЛИТЕРАТУРА.

1. Е. С. Платунов, С. Е. Буравой, В. В. Курепин, Г. С. Петров Теплофизические измерения и приборы , Ленинград, Машиностроение, 1986 г.

2. Измеритель теплопроводности ИТСМ-1 , руководство по эксплуатации, Москва, Госстандарт СССР, 1986 г.

3. Т. Д. Оситинская, В. А. Цендровский, А. С. Вишневский, Устройство для измерения теплопроводности монокристаллов алмаза.// Инженерно-Физический Журнал, т. 32, № 4, 1977 г.

4. Установка УКТ-3 для измерения теплопроводности и контроля качества алмазов, описание, Москва 1991 г.

5. Компьютерно – измерительная система «Аксамит 6.25», Руководство оператора, Москва 1997 г.

6. Преобразователь сигналов ТС и ТП прецизионный «ТЕРКОН», руководство по эксплуатации, Москва, ИХН СО РАН 2009 г.

УДК 536.2.083

МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Низамутдинов Д. Ф., Старостин А. А., Уймин А. А.

Институт теплофизики УрО РАН
Россия, Екатеринбург

Методы экспресс-контроля теплофизических свойств на основе контактных датчиков температуры обычно имеют ограничения по размеру контролируемой области соответственно размерам применяемых датчиков. Использование радиационных датчиков в составе микропирометров позволяет уменьшить область контроля, однако, в области низких и умеренных температур чувствительность датчиков недостаточна. Необходимая чувствительность и локальность метода может быть достигнута с применением принципов лазерной термометрии.

Установка по принципу действия представляет собой лазерный прибор для изучения тепловых свойств поверхности твердых тел посредством возбуждения и регистрации температурных колебаний. Температурные колебания создаются модулированным излучением полупроводникового лазера с длиной волны в диапазоне 0,8-0,9 мкм, передаваемым через оптоволоконный кабель на образец. Амплитуда регистрируемых колебаний составляет 1-2 градуса. Температурные колебания регистрируются при помощи диагностирующего полупроводникового лазера с другой длиной волны в диапазоне 0,6-0,9 мкм. Излучение и прием диагностирующего сигнала производится через оптоволоконный кабель. При работе установки в собранном виде лазерное излучение локализовано в пределах закрытого рабочего пространства. Управление ходом эксперимента осуществляется микроконтроллерным устройством и компьютером с соответствующим программным обеспечением.

Метод основан на измерении амплитуднофазочастотной зависимости температурной волны на фиксированном расстоянии от области нагрева пространственно ограниченным модулированным источником. Нагрев осуществляется излучением полупроводникового лазера с выхода центрального световода волоконно-оптического коллектора. Регистрация параметров температурной волны производится через другие волокна коллектора с помощью диагностирующего лазерного излучения, подвергающегося модуляции при отражении от поверхности образца с изменяемой температурой.

Из численного решения теплофизической задачи для локального модулированного нагрева плоского диска пространственно ограниченным тепловым источником при отношении радиуса области нагрева b к толщине диска l от 0,2 до 0,5 следует, что вблизи нагреваемой области, на расстояниях порядка радиуса b от края нагреваемой области, численное решение для зависимости фазы и логарифма относительной амплитуды температурной волны от расстояния на поверхности можно аппроксимировать линейными функциями с погрешностью 1-1,5%. Изменение значения критерия Предводителева Z ($Z=(\omega/a)^{1/2}l$, где a – температуропроводность, ω – круговая частота) составляет от 2 до 5. Широкий диапазон допустимого изменения значений параметра Z при проведении измерений позволяет выбрать частоту модуляции, при которой пространственная область линейной зависимости фазы и амплитуды тепловых волн от расстояния значительно больше размера диагностирующего пучка на поверхности измеряемого образца. При этом, относительное изменение фазы и амплитуды тепловых волн от расстояния достаточно велико по сравнению со значениями на краю области определения. В таких оптимизированных

условиях постановки эксперимента относительная погрешность определения температуропроводности амплитудным или фазовым методом Ангстрема может составлять 5…7 %. Температуропроводность рассчитывается по затуханию амплитуды температурной волны с расстоянием по формуле:

$$a = \omega \cdot D_\Theta / (K_\Theta - A_\Theta)^2,$$

где a – температуропроводность, ω – циклическая частота, константа $K_\Theta = d(\ln\Theta)/dr$ является линейной функцией параметра Z; D_Θ, A_Θ - константы, зависящие от геометрических параметров задачи и определяемые при калибровочных измерениях. Решение для фазы температурной волны при тех же геометрических параметрах задачи и при $1 < Z < 5$ аппроксимируется с погрешностью не более 1.5% линейной зависимостью от координаты, а температуропроводность рассчитывается по значениям фазы температурной волны по формуле:

$$a = \omega \cdot D_\varphi / (K_\varphi + A_\varphi)^2,$$

где $K_\varphi = d\varphi/dr$ - коэффициент линейной аппроксимации пропорциональный параметру Z; A_φ, D_φ – константы, зависящие от геометрических параметров задачи. Они, также как и выше, определяются при калибровке.

На рисунке 1 приведена схема установки, реализующая описанный метод. Благодаря применению цифровых методов фильтрации и синхронного детектирования в установке удается увеличить соотношение сигнал-шум. Автоматизация процесса измерений освобождает оператора от громоздких вычислений и позволяет использовать установку в промышленных комплексах.

Нагреваемый участок является поверхностным источником температурных волн в образце. При соответствующем выборе мощности и частоты модуляции греющего излучения может быть осуществлен режим измерения теплофизических свойств приповерхностных слоев. Параметры температурных колебаний поверхности определяются с помощью маломощных пробных полупроводниковых лазеров через оптические волокна. Диагностирующее излучение поступает на исследуемый образец с краевых волокон коллектора и модулируется за счет изменения отражающих свойств поверхности образца при изменениях температуры. Расстояния между центрами волокон фиксированы. Измерения проводятся на нескольких частотах модуляции с определением разности фаз и отношения амплитуды температурной волны в разных точках вблизи от нагреваемой области, что позволяет рассчитать температуропроводность материала в различных направлениях на исследуемой поверхности. Предложенная схема отличается компактностью и информационной емкостью за счет применения волоконно-оптических элементов: коллектора и разветвителей.

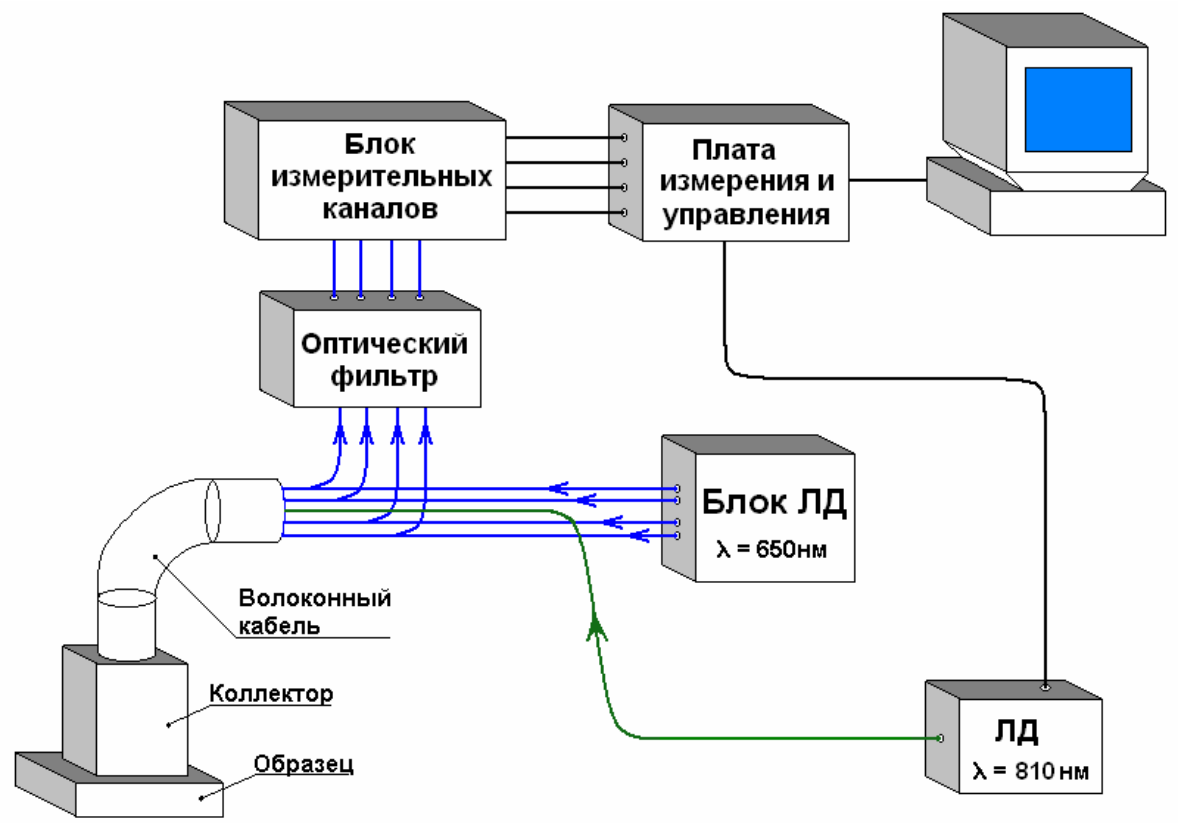


Рис.1. Общий вид установки для измерения температуропроводности непрозрачных образцов

Отраженное диагностирующее излучение попадает на оптический коллектор. Оптический коллектор - это сборка из соприкасающихся оптических волокон с рабочим диаметром каждого волокна 100 мкм. Измерение ведется в периферийных волокнах, что позволяет иметь размеры приемной части оптического коллектора 300 мкм при размере диаметра пятна греющего лазерного излучения на образце около 150 мкм. В итоге, по каждому волокну оптического коллектора передается информация о температуре на поверхности образца в конкретной области пятна зондирующего излучения. После оптического коллектора оптические сигналы передаются через световоды и оптический фильтр в блок измерительных каналов (рис. 1, 2).

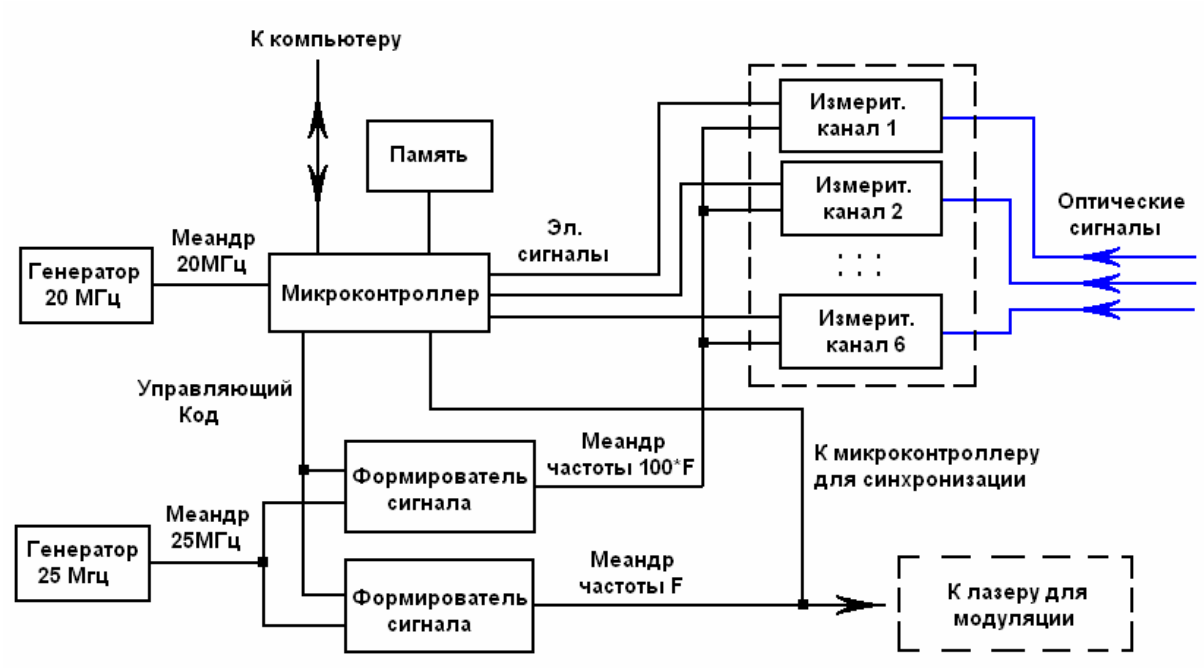


Рис. 2. Блок измерения и управления

В этом блоке происходит преобразование мощности передаваемой по оптическим волокнам в электрический сигнал, его фильтрация и усиление. Этот блок содержит одинаковые каналы, состоящие из фотоприемника, предварительного усилителя, фильтра 4-го порядка и усилителя-повторителя (рис. 3).

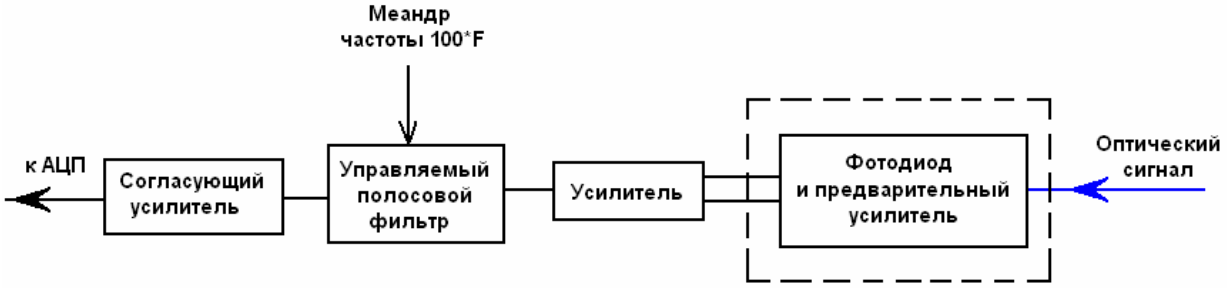


Рис. 3. Схема измерительного канала

Для реализации возможности измерения на различных частотах модуляции, в измерительных каналах используется каскад управляемых фильтров на переключаемых конденсаторах, что позволяет перестраивать частоту пропускания канала в соответствии с частотой модуляции греющего лазерного излучения. Сигналы с измерительных каналов поступают на плату АЦП. В нашем устройстве используется интегрированное АЦП в управляющем микроконтроллере или карта E14-440 фирмы L-Card. После оцифровки информация о параметрах диагностических сигналов поступает в компьютер. Для установки опорной частоты модуляции греющего лазерного излучения и сигналов тактирования для перестройки фильтров в измерительных каналах создана отдельная плата управления, подключаемся к компьютеру. На компьютере используется программа, с помощью которой задается частота модуляции греющего лазерного излучения, осуществляется сбор и обработка полученной информации, а так же ее визуализация. Расчет параметров измеренных сигналов: амплитуды и фазы, происходит на компьютере с помощью преобразований Фурье. Кроме того, для компенсации существующих неизбежных различий в измерительных каналах в программе заложен алгоритм введения поправок в измеренные сиг-

налы в соответствии с калибровочной информацией об АЧХ каналов на различных частотах.

С помощью разработанного метода и оборудования экспериментально измерены локальные значения относительной температуропроводности неоднородных образцов металлов с субмикро- и нанокристаллической структурой, полученных интенсивной пластической деформацией. При больших степенях деформации у более пластичных образцов наблюдалось уменьшение температуропроводности до 40 % от исходного значения при уменьшении среднего размера микрокристаллитов до десятков нанометров.

Литература

1. Филлипов Л.П. Измерение теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомиздат, 1964. - 147с.

2. Магунов А.Н. Лазерная термометрия твердых тел.- М.:Физматлит, 2001.- 224с.

3. Уймин А.А., Коршунов И.Г., Старостин А.А., Пацелов А.М., Черанев А.В. Температуропроводность нанокристаллического палладия, полученного методом деформации сдвигом под давлением, в интервале температур 80-300 К /Сб. Физикохимия ультрадисперсных систем. Екатеринбург: УрО РАН, 2001, с.94-99.

4. Уймин А.А., Низамутдинов Д.Ф., Сафонов В.Н., Старостин А.А. Температуропроводность металлов с субмикро- и нанокристаллической структурой /Сб. Физические свойства металлов и сплавов: тезисы V Российской научно-практической конференции, 2009, УГТУ-УПИ, с. 43.

УДК 53.082.6

АВТОМАТИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ПРОВОЛОЧНЫМ ЗОНДОМ В РЕЖИМЕ УПРАВЛЯЕМОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА

Скрипов П. В., Старостин А. А., Шангин В. В., Ямпольский А. Д.

Институт теплофизики УрО РАН
Россия, Екатеринбург

Сложность процессов, протекающих в жидких системах в режиме термоудара, затрудняет расчет поведения таких систем в реальных ситуациях. Необходимо экспериментальное изучение особенностей теплообмена в условиях быстрого нагрева (10^5 – 10^8 К/с) и характера релаксации таких систем при мощном тепловыделениии, сопровождающимся заходом в область существенной термической неустойчивости вещества. Основная идея развиваемых методик заключается в обеспечении контролируемого разогрева зонда за несколько стадий процесса. Первая стадия – самая быстрая – предназначена для прогрева материала зонда до интересующей температуры. На этом участке важно передать на зонд требуемое количество энергии с возможно меньшими потерями. На второй стадии можно обеспечить различные, важные для исследователя, режимы прогрева окружающего зонд вещества. Мы выделяем режимы контролируемого нагрева, стабилизации средней температуры зонда и охлаждения зонда. Исследователь может комбинировать разные режимы, получая дополнительную информацию.

Управляемый нагрев проволочного зонда реализован в ряде работ [2,3] для исследования тепловых свойств среды, окружающей зонд, в стационарном режиме. Для нестационарных измерений в системах с кратковременной устойчивостью [4,5] необходимо принять меры для уменьшения переходных явлений после быстрого нагрева. Суть измерений заключается в определении и сопоставлении временных зависимостей мощности нагрева зонда и изменения его температуры при импульсном нагреве зонда в изучаемой среде. О температуре зонда судят по его сопротивлению. Таким образом, достаточно измерить напряжение и ток через зонд, чтобы знать мощность нагрева и температуру зонда. Для рассматриваемых экспериментов следует обеспечить быстродействие управляющих и регистрирующих элементов лучше 1 мкс.

Техническое оснащение экспериментов включает как аналоговые, так и дискретно-цифровые методы контроля и управления нагревом зонда. Задача контроля средней температуры зонда осуществляется путем быстродействующего измерения его сопротивления. Здесь используется весь арсенал быстрой измерительной техники, начиная с мостовых методов и заканчивая современными цифровыми измерителями тока и напряжения наносекундного диапазона. Задачу управления можно разделить на два направления. Первое направление использует технику следящих систем с обратной связью с присущими такому подходу средствами оптимизации ошибки слежения и переходных явлений. Второе направление связано с так называемым непосредственным импульсным и цифровым управлением без обратной связи в течение самого импульсного эксперимента. Однако направляющее действие обратной связи, тем не менее, проявляется за счет корректирующих воздействий программы управления или оператора между экспериментами. В наших исследованиях мы используем указанные подходы в зависимости от решаемой задачи и своеобразия свойств объекта.

Аналоговые методы управления в основном используются для решения задач стабилизации сопротивления зонда на основе мостовых схем [3, 6]. В целом аналоговые схемы проявляют в наших задачах свойства нелинейных систем по причине большого дина-

мического диапазона изменения сигналов, нелинейных свойств самого объекта, а также зависимости этих свойств от времени. Соответственно используются средства подстройки параметров системы управления под изменяющиеся свойства объекта и элементов схемы. Тем не менее, применение аналоговых методов оправдано для решения задач с классом известных и мало отличающихся объектов. Достаточно простыми средствами можно получить высокую чувствительность приборов к малым отклонениям свойств образца и в полной мере проследить динамику изменения этих свойств [7]. Современное применение быстродействующей аналоговой техники дополняется применением цифровых измерительных преобразователей с выводом и обработкой информации средствами вычислительной техники. Такая структура с успехом используется в приборах прикладного и промышленного назначения. Применение принципов импульсных следящих систем позволяет создать эффективные приборы с малым потреблением и высокой чувствительностью [3].

Другой путь заключается в том, чтобы организовать серию экспериментов с непосредственным цифровым управлением и последовательным приближением к требуемому результату путем итераций [8].

Пример комбинированной системы со стабилизирующей аналоговой или корректирующей цифровой обратной связью и цифровым измерителем показан на рис. 1.

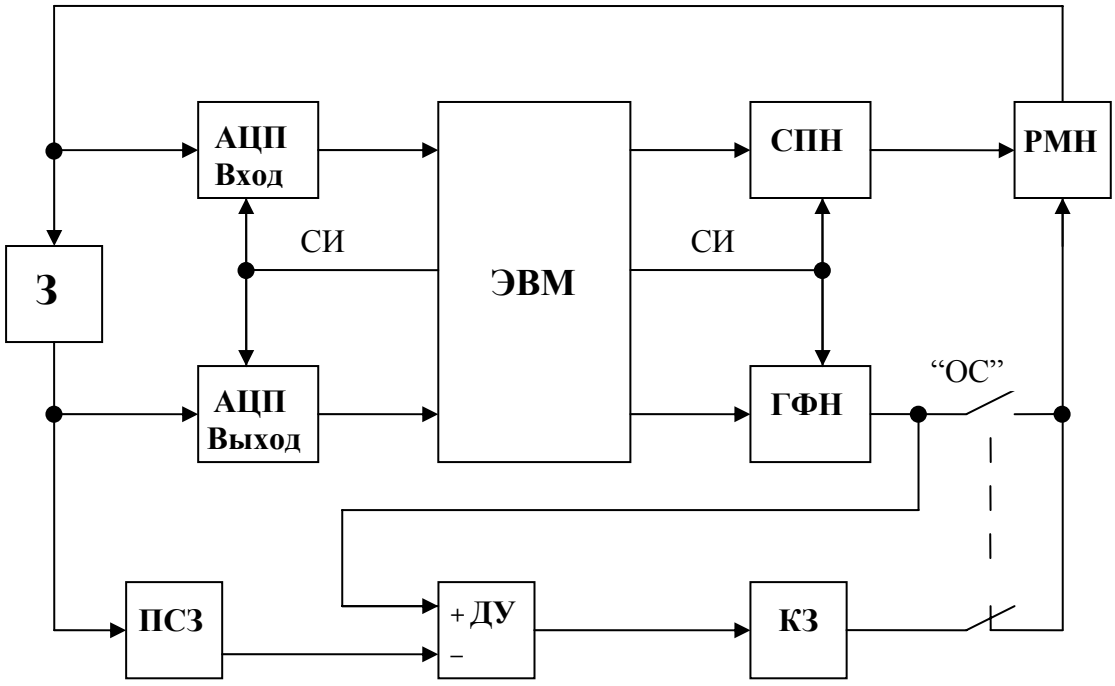


Рис. 1. Блок схема установки управляемого импульсного нагрева проволочного зонда

Проволочный зонд (З) нагревается от источника тока, управляемого регулятором мощности нагрева (РМН). Быстродействующий АЦП «Вход» преобразовывает сигналы воздействия на зонд: напряжение на эталонном сопротивлении, пропорциональное току через зонд или напряжение питания моста, включающего зонд. АЦП «Выход» позволяет измерить сигналы реакции зонда на произведенное воздействие: напряжение на зонде или напряжение разбаланса моста. Преобразователи содержат буферную память достаточного объема, чтобы автономно накапливать информацию за время импульса. Собственно импульс нагрева формируется двумя устройствами: схемой предварительного нагрева (СПН) и генератором функции нагрева (ГФН). Оба устройства работают синхронно и управляют-

ся от ЭВМ. СПН обеспечивает быстрый нагрев зонда до избранной температуры за время 10 – 100 мкс. Данная схема позволяет обеспечить запас времени для проведения измерений в короткоживущих средах, время существования которых ~ 1 мс. СПН состоит из накопительного элемента (конденсатор) и быстродействующего ключа, и действует как «лампа – вспышка». В более сложных конструкциях СПН снабжается элементами сравнения и управления для ограничения тока через зонд при достижении заданной температуры. Работа устройства после выдачи импульса предварительного нагрева зависит от положения ключа «ОС». В состоянии, показанном на рис. 1, происходит регулирование мощности нагрева проволочного зонда по цепи следящей обратной связи, образованной элементами ПСЗ (преобразователь сигналов зонда), ДУ (дифференциальный усилитель), КЗ (корректирующие звенья), РМН (регулятор мощности нагрева). Работа контура обратной связи рассматривалась в работах [3,6]. В качестве задатчика опорного сигнала в этом случае выступает генератор функции нагрева ГФН. Аналогично блоку АЦП в составе ГФН имеется собственная буферная память, загружаемая перед началом эксперимента, и быстродействующий цифроаналоговый преобразователь. Работа АЦП, ГФН, СПН синхронизирована общими синхроимпульсами СИ. Жесткая синхронизация работы устройств, задающих воздействие на зонд и измеряющих ответную реакцию, совершенно необходима для обеспечения повторяемости результатов и однозначности их интерпретации.

Другой способ организации импульсного эксперимента заключается в разделении этапов настройки на заданную траекторию нагрева и собственно эксперимента. Положение ключа «ОС» меняют так, чтобы разорвать непрерывную обратную связь через ДУ и обеспечить работу РМН непосредственно от ГФН. При этом эксперимент заключается в прямой выдаче заданных цифровых значений функции нагрева в виде значений тока через зонд. Настройка функции нагрева осуществляется путем последовательных итераций до достижения заданной точности воспроизведения траектории нагрева зонда. В качестве исходной функции нагрева можно взять ранее записанную при непрерывной ОС. На каждом шаге программа управления оценивает степень отклонения траектории нагрева от заданной и вносит изменения в значения цифровой последовательности, загружаемой в ГФН. Способ удобен для анализа устойчивости системы относительно изменения различных дополнительных факторов: давления, примесей, химического взаимодействия между компонентами и т.п. Получив для заданных условий функцию нагрева можно воспроизводить её в неизменном виде в различных условиях, получая различные температурные отклики на зонде. Способ позволяет достаточно просто установить наличие изменений в системе с течением времени, наблюдая трансформацию траектории нагрева, как во время экспериментов, так и между ними.

На базе рассмотренных принципов построена установка для измерения теплофизических свойств жидкостей методом импульсно перегретого проволочного зонда. В соответствии с ранее указанными условиями обеспечен быстрый предварительный разогрев зонда до избранной температуры за 10-100 мкс (для зонда диаметром 20 мкм, сопротивлением 2-3 Ом) и выход на участок термостабилизации длительностью 1-10 мс. Точность удержания заданной температуры (по сопротивлению) зонда составляет десятые доли градуса при средней температуре зонда 100 - 500ºС. Для случая последовательного приближения такая точность достигается за 10-15 итераций. Мощность питания зонда на участке термостабилизации монотонно уменьшается в соответствии с аналитическим выражением [9,10] в 3 -10 раз (с ~10 до ~1 Вт). Процессы терморазложения и вскипания жидкости сопровождаются аномалиями. В случае непрерывной ОС они проявляются в виде отклонений на кривой мощности питания зонда, а в случае воспроизведения функции нагрева без ОС – как нарушения изотермического режима на графике температуры. Таким образом, в рассматриваемом случае можно выделить три возможных участка характерного поведения системы зонд-жидкость: участок предварительного нагрева, участок временной стабильности и участок быстрого изменения свойств жидкости. Для определения теплофизи-

ческих характеристик используется второй участок. Явление кратковременной термоустойчивости жидкости проявляется в относительной стабильности ее свойств на этом участке и выражается в качественном соответствии функции мощности нагрева аналитическим выражениям [4].

Функция нагрева рассчитывается по численной модели, параметры модели уточняются по получаемой в опыте зависимости температуры зонда от времени. Получаемые значения имеют смысл обобщенных параметров теплообмена. Специфика опытов с веществами в области их термонеустойчивости требует высокой разрешающей способности метода в режиме поиска пороговых явлений, сопровождающих структурные и фазовые изменения в пристеночном слое. Поэтому в программе предусмотрены процедуры пошагового приращения температуры на малую величину относительно базового значения и накопления результатов при заданной температуре зонда. Автоматизированная установка используется в исследованиях теплозащитных материалов и перспективных теплоносителей.

Разработан автономный переносной вариант устройства для импульсного теплового тестирования технологических жидкостей. Устройство служит автоматическим индикатором опасных концентраций легкокипящих примесей в турбинных, трансформаторных, компрессорных маслах.

Принцип действия основан на применении зондового метода теплового тестирования вещества двумя последовательными импульсами – нагревающим (до избранного значения температуры T_1) и измерительным импульсом [12]. Из соображений удобства автоматизации измерений, определяемым в опыте эквивалентом концентрации летучих примесей был выбран интервал времени. Он равен продолжительности характерного участка измерительного импульса $\Delta t(T_1)$, которая связана с интенсивностью теплообмена зонда с пристеночным слоем масла. В опыте предусмотрено пошаговое повышение значения T_1 вплоть до спонтанного вскипания масла при следовании измерительного импульса ($T_1 \rightarrow T^*$). Вскипание сопровождается резким возрастанием интенсивности теплообмена зонда со средой, что приводит к существенному увеличению (в том числе, на порядок величины) значения измеряемого параметра, и как следствие, к характерному излому на гладкой зависимости $\Delta t(T_1)$. Повышение концентрации летучей примеси проявляется в монотонном снижении характерного значения T_1. Этот результат позволил построить калибровочную кривую $\Delta t(T_1) = f(c)$, где c – концентрация летучей примеси, и стал основой разработки автономного индикатора опасной концентрации примеси.

Общий вид программируемого устройства непрерывного контроля летучих примесей представлен на рис. 2.

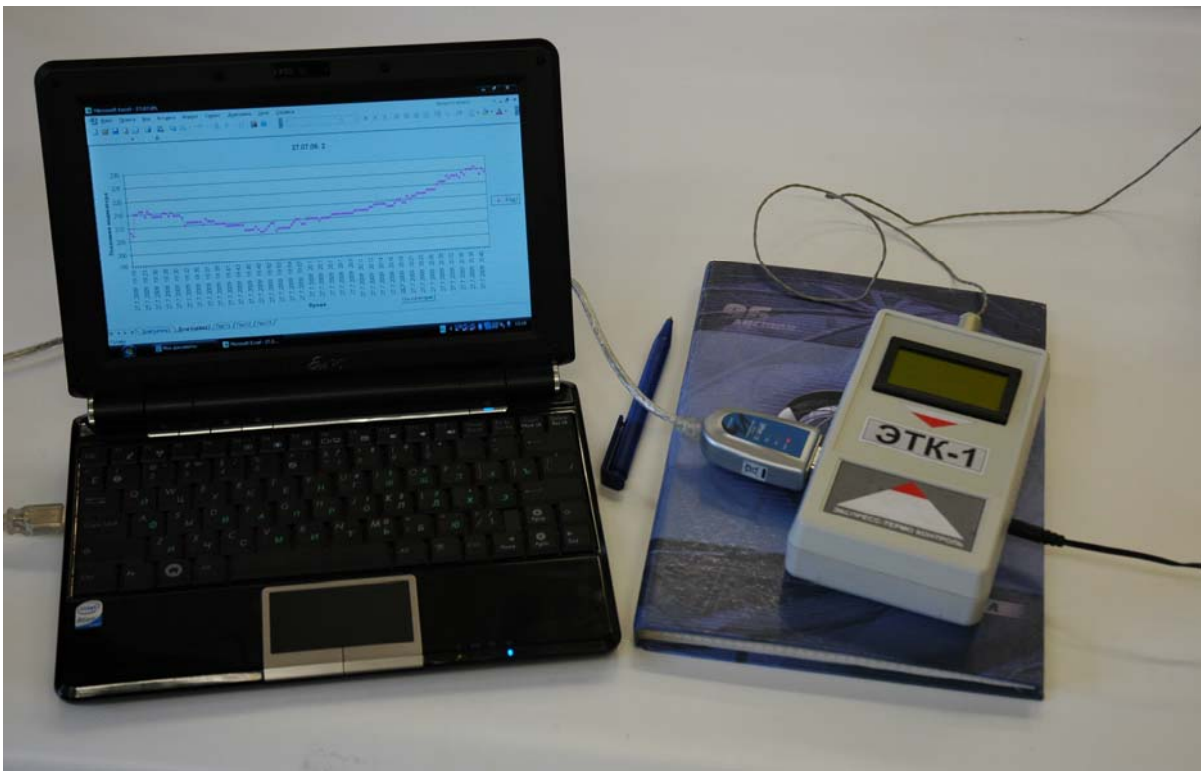


Рис. 2. Внешний вид прибора с ноутбуком для архивирования и визуализации результатов

Функции управления и записи результатов выполняет измерительный блок, выполненный на базе микроконтроллера фирмы Microchip PIC16F877. Контроллер содержит интерфейсы для связи с периферийными устройствами. Данное обстоятельство позволяет обойтись небольшим количеством микросхем и построить прибор непрерывного контроля ключевых точек маслосистемы с возможностью его интеграции в общую систему АСУ объекта. В составе устройства применены интегральный таймер-часы DS1302 с поддержкой питания на ионисторе и микросхемы памяти долговременного хранения 24LC512, что позволило использовать устройство в режиме автономного программируемого минирегистратора. Объем установленной памяти позволяет записать до 9000 отсчетов. Интервал времени между отсчетами программируется в диапазоне от 5 до 255 секунд, что соответствует автономному режиму работы устройства в период от половины суток до двух недель.

Микроконтроллер работает в двух режимах: в режиме измерения и режиме съема данных. В первом режиме производятся измерения входного сигнала и сохранение результатов в памяти. Измерение параметров входного сигнала осуществляется встроенным модулем 10-разрядного аналого-цифрового преобразователя. Для сохранения результатов используется микросхема энергонезависимой памяти объемом 512 кБ. В режиме съема данных происходит передача данных из микросхемы памяти в компьютер через COM-порт. Прием и обработка данных проводится с помощью специально написанной программы. Программа позволяет строить графики по массиву данных по температуре зонда в течение измерительного импульса $T(t - t_1)$ при пошаговом повышении значения T_1 вплоть до порогового значения температуры, отвечающего вскипанию вещества $T^*(t - t_1)$, и сохранять результаты измерений в виде файлов.

Ниже представлена выборка результатов испытаний, см. рис. 3. В этом случае калибровочная кривая монотонно снижается при добавлении летучей примеси. Исходя из важности задачи определения влагосодержания в технологических маслах, в качестве примеси был выбран водяной пар.



Рис. 3. Испытания автономного устройства на известных пробах турбинного масла.
По оси «*x*» отложены дата и время измерения.
Иллюстрация совмещена с макетом панели оператора.

Работа выполняется при поддержке РФФИ проект № 10-08-00538.

Литература

1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.

2. Фесенко А.И. Цифровые устройства для определения теплофизических свойств материалов. - М.: Машиностроение, 1981.- с. 148.

3. Ечмаев С.Б., Жуков С.А., Машкинов Л.Б., Жданов Н.Н. Методы управления среднеинтегральной температурой проволочных нагревателей в теплофизических экспериментах// Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып. 8. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 102-109.

4. Скрипов П.В., Старостин А.А., Волосников Д.В. Перенос тепла в импульсно перегретых жидкостях // Докл. РАН. 2003. Т. 392, № 2. С. 192-195.

5. Скрипов П.В., Старостин А.А., Пучинскис С.Э. Теплообмен и терморазрушение полимеров в импульсных процессах // Доклады РАН. 2000. Т. 375, № 5. С. 615-618.

6. Волосников Д.В., Сивцов А.В., Скрипов П.В., Старостин А.А. Метод управляемого импульсного нагрева для определения свойств короткоживущих жидкостей // Приборы и техника эксперимента. - 2000. - № 1.- с. 146.

7. Лебедев-Степанов П.В., Спирин Г.Г. Измерение тепловой активности диэлектрических жидкостей с точностью ~10^4// Инж.- физ. журн.- 1999.- т.72.- N3- с.402-408.

8. Васильев С.Н., Волосников Д.В., Скрипов П.В., Старостин А.А., Шишкин А.В. Программируемое устройство для опытов с перегретым зондом в импульсных режимах // ПТЭ. 2004. № 3.

9. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Перевод со 2-го изд. М.: Наука, 1964.

10. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986.

11. Волосников Д.В., Рютин В.С., Скрипов П.В., Старостин А.А., Шишкин А.В. Метод исследования характеристик теплопереноса в термонеустойчивых жидкостях // Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып. 5. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. С. 59-72.

12. Шангин В.В., Ильиных С.А., Пучинскис С.Э., Скрипов П.В., Старостин А.А. Устройство и результаты мониторинга летучих примесей в технологических жидкостях методом импульсного теплового тестирования // Известия вузов. Горный журнал. 2008, № 8. С. 148-153.

УДК 621.56/59

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ПЛЕНОЧНОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАТОРА

Семенов А. А.[1], Карманеко С. Ф.[1], Еськов А. В.[1], Пахомов О. В.[2], Старков А. С.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)
Россия, Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий,
Россия, Санкт-Петербург

В работе предложен метод исследования электрокалорического отклика сегнетоконденсатора на импульсное воздействие электрического поля. Измерение температуры конденсатора осуществлялось с помощью сверхвысокочастотного ферромагнитного резонатора, который находился в тесном контакте с конденсатором. Чувствительность измерения температуры составила около 10-4 К/кГц. Пересчет температурной зависимости резонансной частоты показал, что образец нагревался на 0.065 K и остывал на 0.041 K относительно температуры окружающей среды под воздействием высоковольтных импульсов.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке твердотельных преобразователей тепловой энергии на основе магнито- и электрокалорического эффекта. Однако сложность регистрации данных температурных изменений сильно сдерживает возможности прикладного использования названных эффектов. В ряде работ было показано, что изменение температуры за счет электрокалорического эффекта, полученное при пересчете температурной зависимости спонтанной поляризации, и прямые температурные измерения дают существенно различающиеся результаты. С одной стороны, это может быть объяснено не вполне корректной квазистатической моделью, используемой в пересчете. С другой стороны, стандартные средства измерений вносят искажения, сравнимые с величиной измеряемого эффекта и имеют значительную инерционность, губительную для измерений быстропротекающих процессов. Так, например, теплоемкость микротермопары соизмерима с теплоемкостью сегнетоэлектрической пленки, в которой измеряется электрокаллорический эффект. Эта проблема может быть решена путем использования в качестве датчика температуры пленочного ферромагнитного резонатора.

Описание методики эксперимента

Как известно, намагниченность насыщения ферромагнетика M_0 имеет сильную температурную зависимость. На рис. 1 приведена кривая $M_0(T)$, характерная для пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ). В области комнатной температуры (200 – 400К) эта кривая может быть аппроксимирована линейной зависимостью вида $M_0(T) = 4532 - 9.3 \cdot T$.

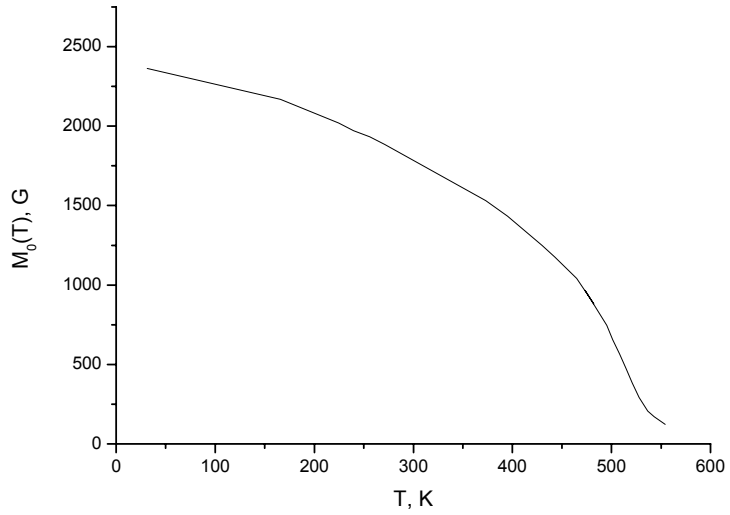


Рис. 1.

Температурная зависимость резонансной частоты сверхвысокочастотного ферромагнитного пленочного резонатора может быть положена в основу прецизионного измерения малых изменений температуры.

Дисперсионное уравнение спиновых волн, существующих в ферромагнитной, среде может быть записано в виде:

$$\omega^2(kL) = \left[\omega_H + \omega_M - \omega_M P(kL)\right] \cdot \left[\omega_H + \omega_M P(kL)\sin^2\varphi\right]. \qquad (1)$$

где ω и k суть частота и волновое число спиновой волны, $P(kL) = 1 - [1 - \exp(-kL)/kL]$, L толщина ферромагнитной пленки, φ угол между направлением распространения волны и вектором магнитного поля смещения H_0, $\omega_H = \mu_0 \gamma H_0$, $\omega_M(T) = \mu_0 \gamma M_0(T)$, γ – гиромагнитное отношение, $M_0(T)$ – температурная зависимость намагниченности насыщения. Собственные частоты резонатора могут быть получены с помощью уравнения (1). Для этого волновые числа для собственных мод резонатора квантуются следующим образом:

$$k = k_{qr} = \pi\sqrt{\left(\frac{q}{a}\right)^2 + \left(\frac{r}{b}\right)^2}, \qquad (2)$$

где a и b линейные размеры тонкопленочного резонатора с $L << a$ и , q и r целые числа, определяющие кратность резонанса.

Исходя из простых геометрических соображений угол φ может быть записан в виде:

$$\sin^2\varphi = \left(\frac{q/a}{k_{qr}}\right)^2 \quad . \qquad (3)$$

На рис. 2 приведена температурная зависимость частоты основного резонанса ферромагнитного пленочного резонатора, намагниченного в плоскости пленки. Точками показаны результаты эксперимента, а сплошной линией - теоретический расчет, проведенный на основе аппроксимации температурной зависимости намагниченности насыщения, указанной выше.

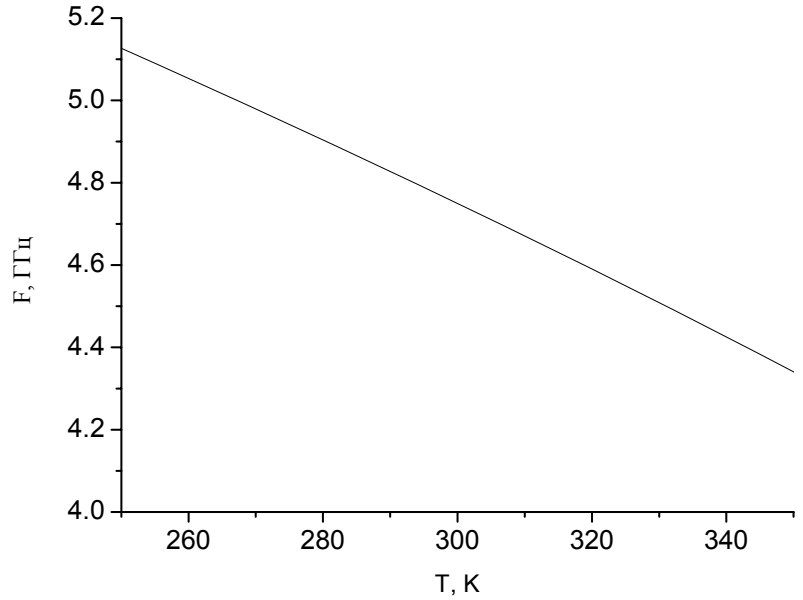


Рис. 2.

Путем дифференцирования полученной температурной зависимости было показано, что чувствительность измерения температуры предложенным методом составляет 10^{-4} К/кГц. При этом современные измерительные приборы позволяют измерять частоту в интересующем нас диапазоне с точностью до единиц килогерц.

В качестве электрокаллорического элемента в эксперименте использовался керамический ($Pb(Mg_{1/3}\ Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ (PMN-PT)) сегнетоэлектрический конденсатор. Для материала состава 0.87PMN-0.13PT температура Кюри была около 48 ^oC. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемой сегнетокерамики показана на рис. 4. Сплошная линия соответствует нулевому напряжению на конденсаторе, штриховая - 600 В, пунктирная – 800 В, а штрих-пунктирная – 950 В.

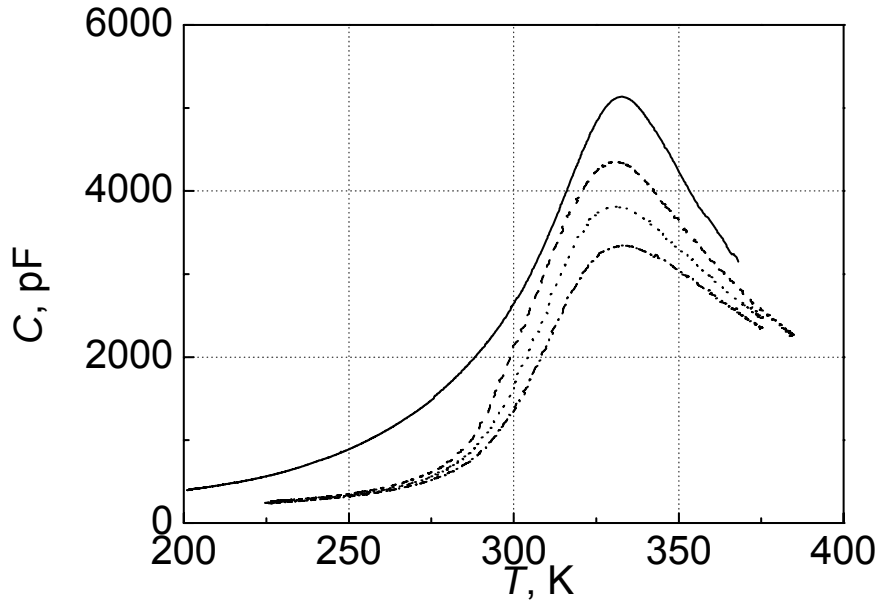


Рис. 4.

Эксперимент проводился (*вначале на* **электрокаллорическом элементе**). Схема измерительной установки показана на рис. 3. Касательно намагниченный ферромагнитный резонатор возбуждается с помощью короткозамкнутой микрополосковой антенны. Резонатор был вырезан из эпитаксиальной пленки железо-иттриевого граната толщиной 5 мкм, выращенной на подложке гадолиний-галлиевого граната толщиной 300 мкм. Размеры резонатора в плоскости составляли (2×2) мм. К резонатору со стороны пленки ЖИГ прикладывается исследуемый сегнетоконденсатор, к обкладкам которого подключен генератор высоковольтных импульсов. Измерительный макет помещается в термостат, его абсолютная температура регистрируется с помощью термопары константан-манганин. Внешнее магнитное поле в области измерительного макета создается с помощью постоянного самарий кобальтового магнита. Отраженный от измерительного резонатора сигнал посредством циркулятора подается на направленный ответвитель, часть сигнала поступает на второй порт анализатора цепей, а другая на детектор осциллографа, синхронизированного с генератором высоковольтных импульсов. Резонансная характеристика ферромагнитного резонатора регистрируется анализатором цепей. Временные зависимости изменения температуры при периодической зарядке – разрядке конденсатора регистрируются осциллографом.

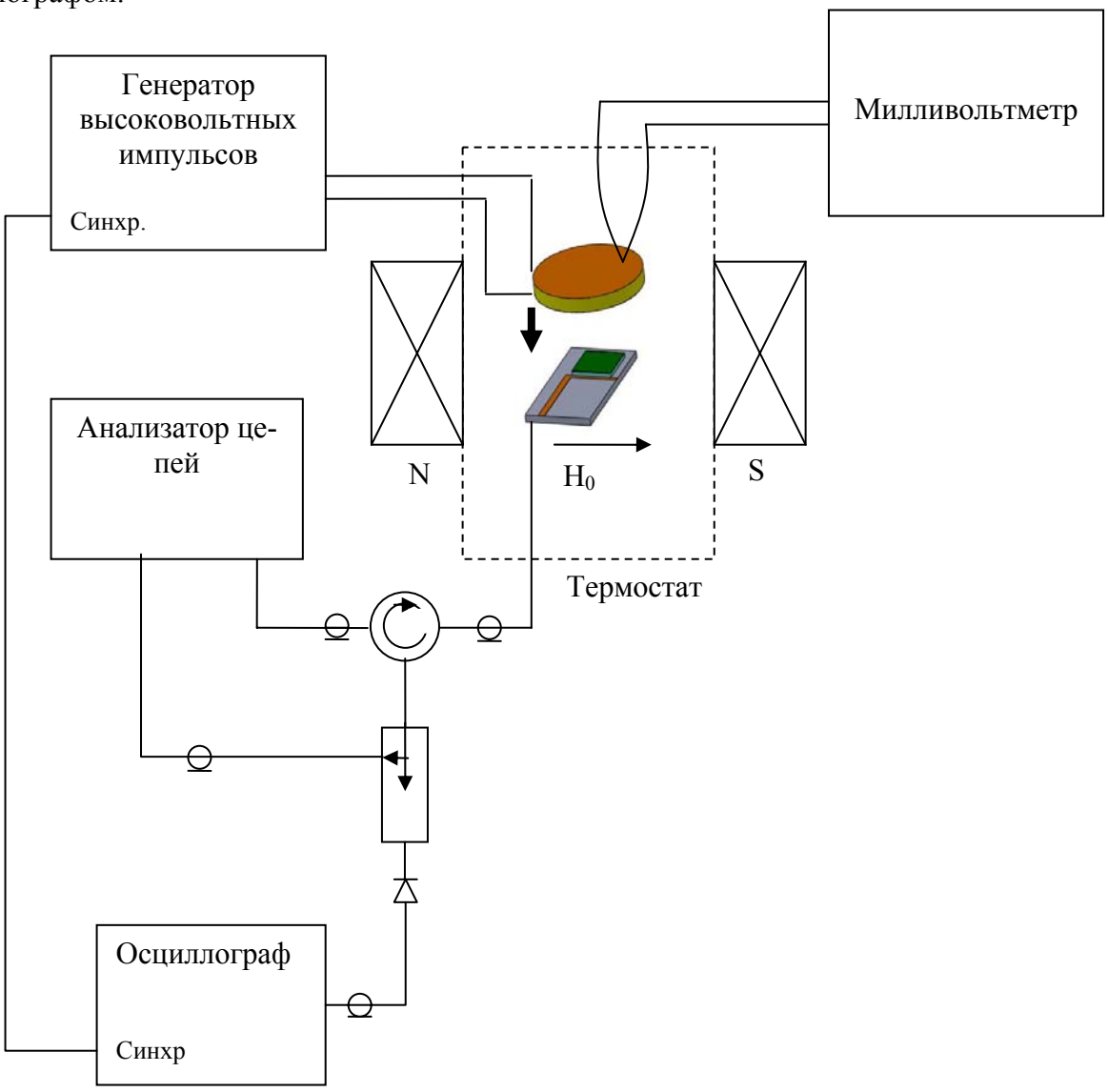


Рис. 3.

Результаты эксперимента

Результаты выполненных исследований показаны на рис.5. Показанные характеристики были сняты с помощью векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZVA-40. Черная линия соответствует резонансной кривой ферромагнитного резонатора. Измерения были проведены в изотермических условиях при температуре 27 ^{o}C. При этом время развертки анализатора цепей составляло 2 сек. В процессе эксперимента на сегнетоконденсатор подавалась последовательность импульсов с амплитудой 900 В, длительностью 10 мс и скважностью 50 %. На резонансной кривой можно видеть выбросы, соответствующие переднему и заднему фронтам импульса, направленные в противоположные стороны.

Кривые, построенные как огибающие по верхним точкам выбросов, соответствуют температурному сдвигу резонансной частоты пленочного ферромагнитного резонатора в результате электрокалорического эффекта. Красная кривая соответствует нагреву резонатора при зарядке конденсатора, а синяя – его охлаждению в процессе разрядки**.** Можно видеть, что в выбранной температурной точке разогрев превалирует над охлаждением. Пересчет температурной зависимости резонансной частоты показал, что образец нагревается на 0.065 K и остывает на 0.041 K относительно температуры окружающей среды.

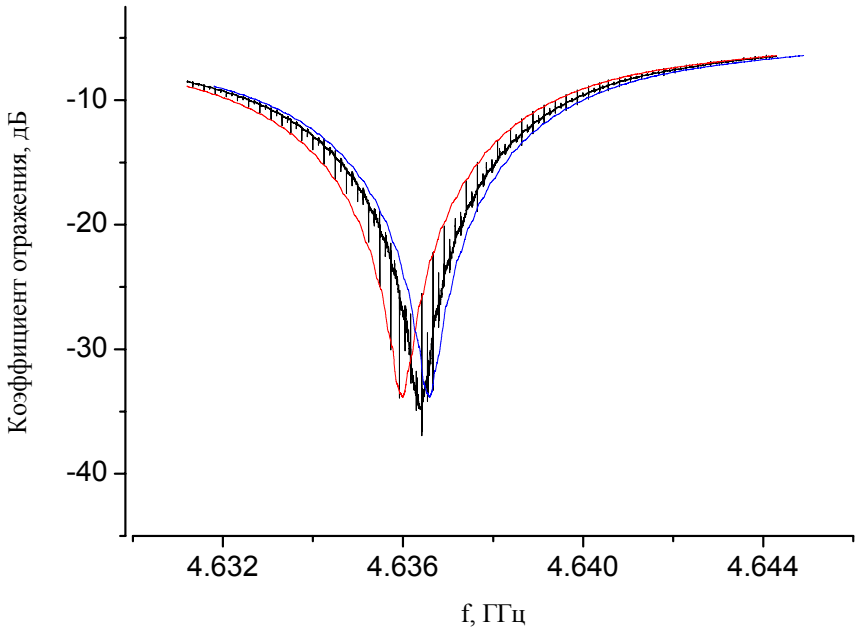


Рис. 5.

Для точной регистрации изменений температуры, отвечающих переднему и заднему фронтам импульса, были сняты осциллограммы изменения коэффициента отражения резонатора в области резонансной частоты. На рис.6 приведены осциллограммы, описывающие тепловой уход частоты ферромагнитного резонанса в момент подачи и снятия высоковольтного импульса. Можно видеть, что постоянная времени, описывающая изменение температуры за счет электрокалорического эффекта, составляет 4.5 мкс, а дальнейшее изменение температуры (остывание или нагрев за счет теплопроводности до уровня окружающей среды) происходит в течение десятков микросекунд. При этом необходимо помнить о влиянии джоулевых потерь, что может приводить к изменению постоянных времени и формы полученных осциллограмм.

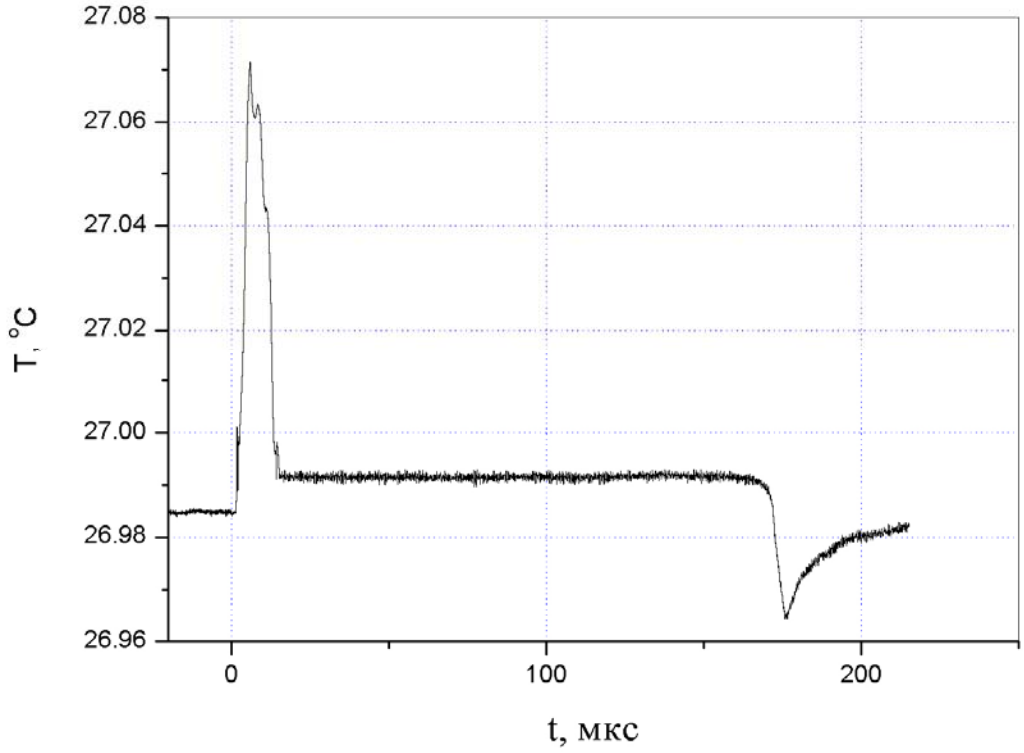
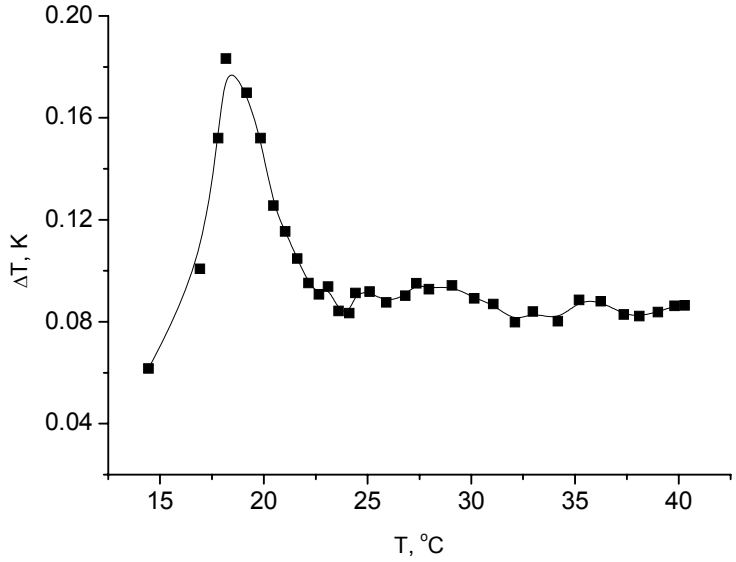


Рис. 6.

Экспериментальные исследования, проведенные в диапазоне температур, позволили построить температурную зависимость электрокалорического эффекта. Из данной зависимости можно видеть, что максимум электрокалорического эффекта лежит в области 18 °С, что совпадает с максимумом производной $d\varepsilon/dT$.



Заключение

Экспериментальные исследования электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрических конденсаторах показали эффективность измерения малых изменений температуры с помощью сверхвысокочастотного пленочного ферромагнитного резонатора. Малая теплоемкость и теплопроводность чувствительного элемента, которым является тонкая пленка железо-иттриевого граната, позволяют измерять быстрые тепловые процессы на уровне тысячных долей градуса. Чувствительность измерения температуры предложенным методом составляет 10^{-4} К/кГц. Наибольший эффект от использования данной измерительной методики может быть получен для пленочных сегнетоконденсаторов, поскольку использование микротермопар в данном случае принципиально невозможно.

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки РФ.

УДК 536.51+621.375

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ВЕНТИЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ В КОНСТРУКЦИИ МОДУЛЯТОРА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Мешков В. В., Ивлиев А. Д.

ФГАОУ ВПО Российский государственный
профессионально-педагогический университет
Россия, Екатеринбург

Температуропроводность является важным теплофизическим параметром. Ее измерение может осуществляться различными методами. Нами используется метод температурных волн, обладающий высокими метрологическими характеристиками.

Тепловая (температурная) волна возбуждается в исследуемом образце модулированным по амплитуде излучением лазера (в нашем случае ЛГН-701, длина волны 10,6 мкм, мощность до 60 Вт), воздействующим на плоскую поверхность основания образца. Образец имеет форму цилиндра диаметром 12…15 мм и толщиной 0,8…2,0 мм. Температурная волна распространяется вдоль оси образца.

По времени запаздывания температурной волны в образце оценивается температуропроводность исследуемого вещества. Практически используемым параметром, характеризующим запаздывание, является сдвиг фазы теплового сигнала второй плоской поверхности образца по отношению к фазе воздействующего теплового потока. Естественно, что надежные измерения этого сдвига фаз возможны только в том случае, когда частота волны обладает высокой стабильностью. Необходимо иметь в виду, что для измерения запаздывания требуется сформировать опорный сигнал, позволяющий оценивать фазу модулирующей функции.

В качестве модулятора мы используем вращающийся диск с отверстиями – обтюратор. Для вращения обтюратора используется бесконтактный двигатель постоянного тока фирмы «Delta» (Япония). Управление двигателем осуществляется микроконтроллером, имеющим возможность настройки основных параметров с помощью ЭВМ через последовательный интерфейс. Для создания опорного сигнала используется, разработанная нами, схема формирователя синхроимпульсов, которые несут информацию о фазе теплового (лазерного) сигнала.

Опыт работы модулятора показал, что возмущения, вносящие погрешность в результаты измерения, имеют систематический характер и обусловлены неточностью изготовления механических компонентов модулятора. Для компенсации возникающих погрешностей модулятора мы использовали динамическое изменение скорости вращения позволяющее, компенсировать нарушение геометрии обтюратора, а также задействовали функцию контроля момента на валу.

Созданный модулятор обладает следующими характеристиками: диапазон частот температурных волн 0,2…100 Гц; нестабильность частоты температурной волны – 0,1 %; шаг изменения частоты 1/60 Гц. В системе модуляции предусмотрено программное регулирование частоты, возможность самодиагностики и самонастройки.

Разработанный модулятор, обладает более высокими эксплуатационными характеристиками, чем созданные ранее аналоги. Кроме того, используемая схема позволяет автоматизировать процесс измерения за счет программного управления с помощью ЭВМ. Применение данного модулятора позволяет повысить точность измерения температуропроводности, а также снизить время, затрачиваемое на измерения.

УДК 538.5.

ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Шарков А. В., Кораблев В. А., Минкин Д. А.

Санкт – Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
Россия, Санкт-Петербург

В современной электронике внедряются синтетические материалы, обладающие исключительно высокой теплопроводностью 500-700 Вт/(м·К), что дает возможность создания полупроводниковых приборов с ранее недостижимой мощностью. При производстве и испытаниях таких приборов стоят задачи измерения теплопроводности материалов, входного контроля комплектующих, тепловых испытаний готовых приборов с целью проверки их характеристик и анализа теплового режима электронных узлов, плат и электронных систем в целом. Ранее применявшиеся методики предписывали использование средств контактной термометрии, однако процедура подготовки испытаний при этом достаточно длительная, а систематическая погрешность результатов наблюдений резко возрастает из-за малых размеров исследуемых объектов. В СПбГУИТМО разработаны методики применения тепловизора для решений этих задач.

Одной из проблем являются измерения теплопроводности и обнаружение скрытых дефектов в материалах, предназначенных для изготовления теплоотводящих деталей.

Для ее решения разработана экспериментальная установка. Ее основу представляет измерительная ячейка, с помощью которой создается перепад температур по одному из направлений исследуемого образца, имеющему вид пластины. На одном крае образца монтируется электрический нагреватель, на противоположном – охладитель. Охладитель имеет вид пластины с каналами для прокачивания охлаждающей жидкости. На электрический нагреватель подается известное значение тока и напряжения, тепловой поток распространяется вдоль пластины к охладителю. Тепловизор Flir SC-620, оборудованный объективом с полем зрения 24°, устанавливается на некотором удалении от измерительной ячейки, фиксирует излучение и отображает возникающий перепад температур. Измерения проводятся в стационарном режиме.

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты тепловизионной съемки исследованных образцов с дефектом (трещина) и без него. Сравнивая распределение температуры на образцах, видно, что в первом случае (рис.1-a) возникает резкое ступенчатое изменение температуры в области трещины, который составляет примерно 10 К. В другом случае - на образце без дефекта наблюдается равномерный градиент температуры (рис.1-b).

Таким образом, тепловизионная оценка характера распределения температуры дает возможность достоверно оценивать наличие или отсутствие скрытых дефектов в исследуемых образцах по искажениям температурных полей. Кроме этого по градиенту температур и измеренным значениями теплового потока можно судить о теплопроводности материала образца.

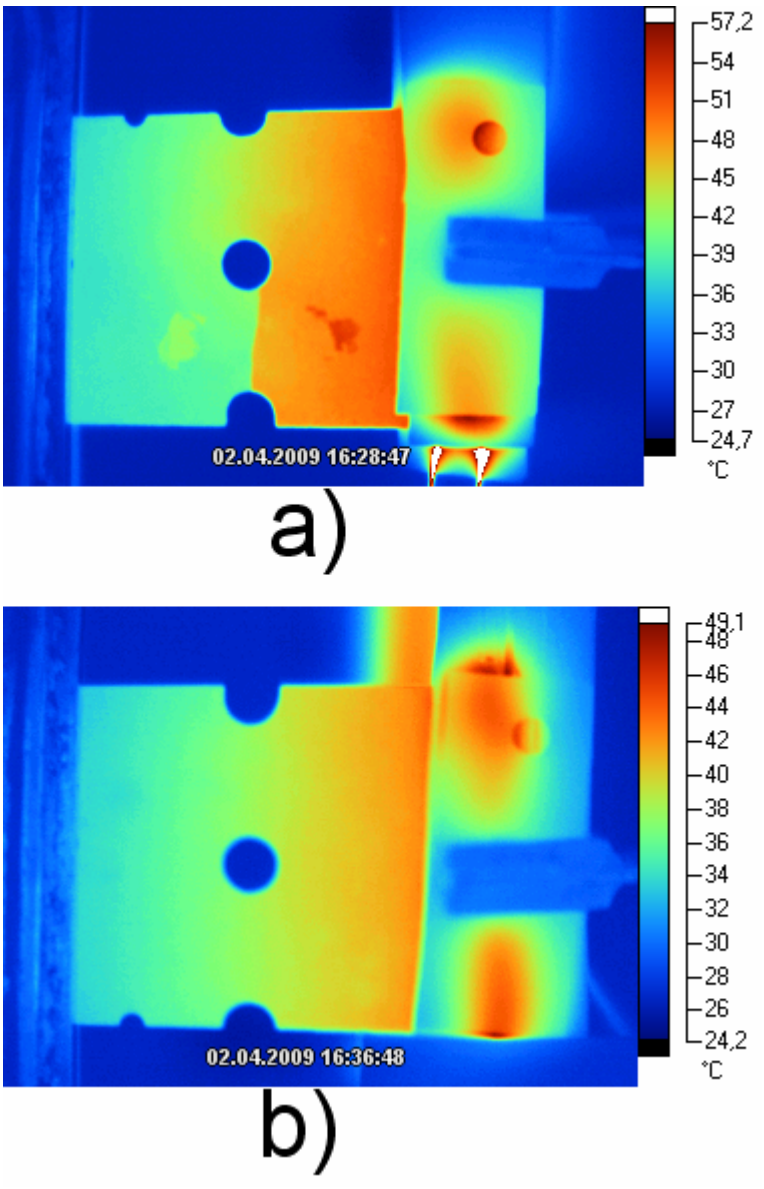


Рис. 1. Термограммы образцов: a) с дефектом; b) без дефекта

Тепловой режим микросборок существенно зависит от мощности и расположения большого количества источников тепловыделений. Измерение температуры их компонентов зачастую затруднено в силу малости их размеров и необходимости измерений большого количества элементов. Это значительно сужает круг методов и средств измерения их температуры. Монтаж контактных датчиков в ряде случаев невозможен или приводит к недостоверным результатам измерения из-за наведения ими искажений в температурном поле исследуемого объекта. Для этой цели также может быть использована тепловизионная съемка с применением специальной оптики.

Достоверность отображения температурного поля тепловизионными приборами зависит от ряда факторов, среди которых следует отметить: точность информации о коэффициенте излучения наблюдаемой поверхности, различия коэффициентов излучения находящихся на ней разнородных элементов, их геометрию и размеры, взаимное облучение и взаимодействие с окружающей средой. Проведенные оценки показали, что недостаточный учет этих факторов может привести к погрешности измерений превышающей 100 %.

Для повышения точности измерений существуют методики, позволяющие предварительно оценивать коэффициент излучения каждого из элементов (участков)наблюдаемой поверхности и вводить соответствующие поправки в процессе тепловизионной съемки. Однако не всегда имеется возможность проводить такую предваритель-

ную оценку. В ряде случаев удобно наносить на изучаемую поверхность покрытие с заранее известным коэффициентом излучения. Это позволит получить достоверную информацию как о коэффициенте излучения самого исследуемого объекта, так и элементов его окружающих.

Изделия микроэлектронной техники характеризуются малыми размерами компонентов, поэтому при тепловизионной макросъемке возникает систематическая погрешность, связанная с разрешающей способностью фотоприемников. Таким образом, при проведении измерений важно знать минимальные размеры объектов, температуру которых тепловизор с данным объективом позволяет достоверно измерять. Для оценки этой характеристики была разработана экспериментальная установка, (рис. 1).

Ее основу представляет тестовый объект 1, имеющий вид рамки с натянутой проволокой. На некотором удалении от тест-объекта устанавливается измерительный тепловизор 3 марки Flir SC-620. За тест-объектом находится металлическая пластина, имеющая температуру окружающей среды. Проволока и пластина покрыты краской с известным значением коэффициента черноты. Через проволоку пропускается электрический ток, измеряются падение напряжения и сопротивление. Тепловизор фиксирует излучение от проволоки и отображает тепловую картину объекта наблюдения.

Температура проволоки контролируется двумя способами:

- непосредственно тепловизором;
- косвенно по температурной зависимости сопротивления проволоки:

$$t = \frac{1}{\alpha_R}\left(1 - \frac{R_0}{R(t)}\right), \qquad (2)$$

где R_0 – сопротивление проволоки при температуре 0°С, Ом; α – температурный коэффициент сопротивления материала проволоки, $К^{-1}$; R(t) – сопротивление, измеренное при текущей температуре проволоки, Ом; t – температура проволоки, °С.

Испытания проведены с образцами диаметром 0,2 мм, 0,1 мм и 0,05 мм, покрытых акриловой краской ABRO SP-012 Коэффициент излучения покрытия равен ε=0,97. Применены два объектива с полями зрения: 24° (стандартный) и 45° (макро).

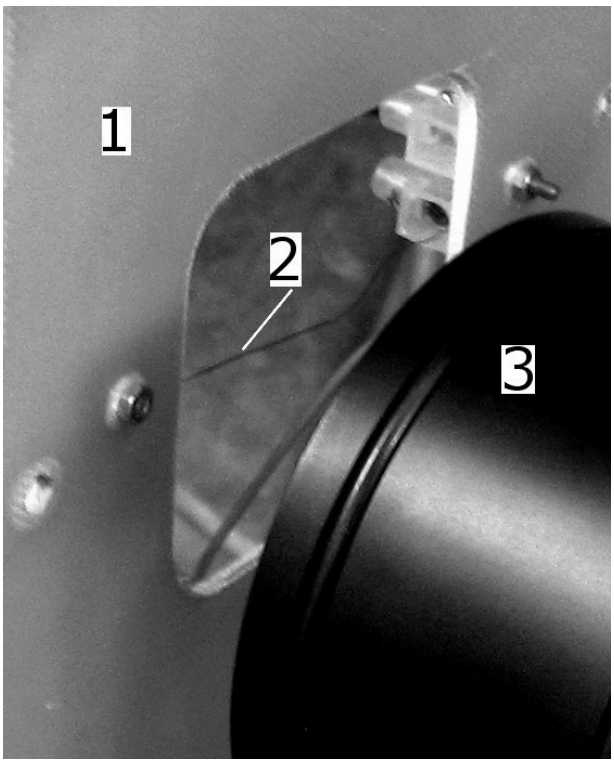


Рис. 1. Экспериментальная установка:
1 – тест-объект, *2* – тонкая проволока, *3* – объектив тепловизора

В качестве примера на рис. 2 представлены результаты измерений поля температур образца в виде проволоки диаметром 0,1 мм. Результаты, полученные с помощью тепловизора на стандартном объективе, отличаются от результатов косвенных измерений по температурной зависимости сопротивления проволоки в среднем на 25 %. Аналогичные измерения с помощью «макро» объектива дают расхождения не более 7 %.

При исследовании образца d = 0,05 мм расхождение измерений стандартным объективом с результатами косвенных измерений значительно возросло. Этот объектив позволил только обнаружить объект. При этом следует отметить, что расхождения аналогичных измерений с помощью макро объектива существенно не изменились.

На основании проведенных исследований возможностей тепловизора определены минимальные размеры объектов, температура которых достоверно определяется с помощью стандартного объектива тепловизора; показано, что относительные расхождения прямых (с помощью «макро» объектива) и косвенных (по температурной зависимости сопротивления) измерений температуры объектов диаметром более 0,1 мм не превышает 7 % в диапазоне температур от 40 °С до 120 °С; предложен ряд мер по снижению погрешностей измерений, связанных с коэффициентом излучения.

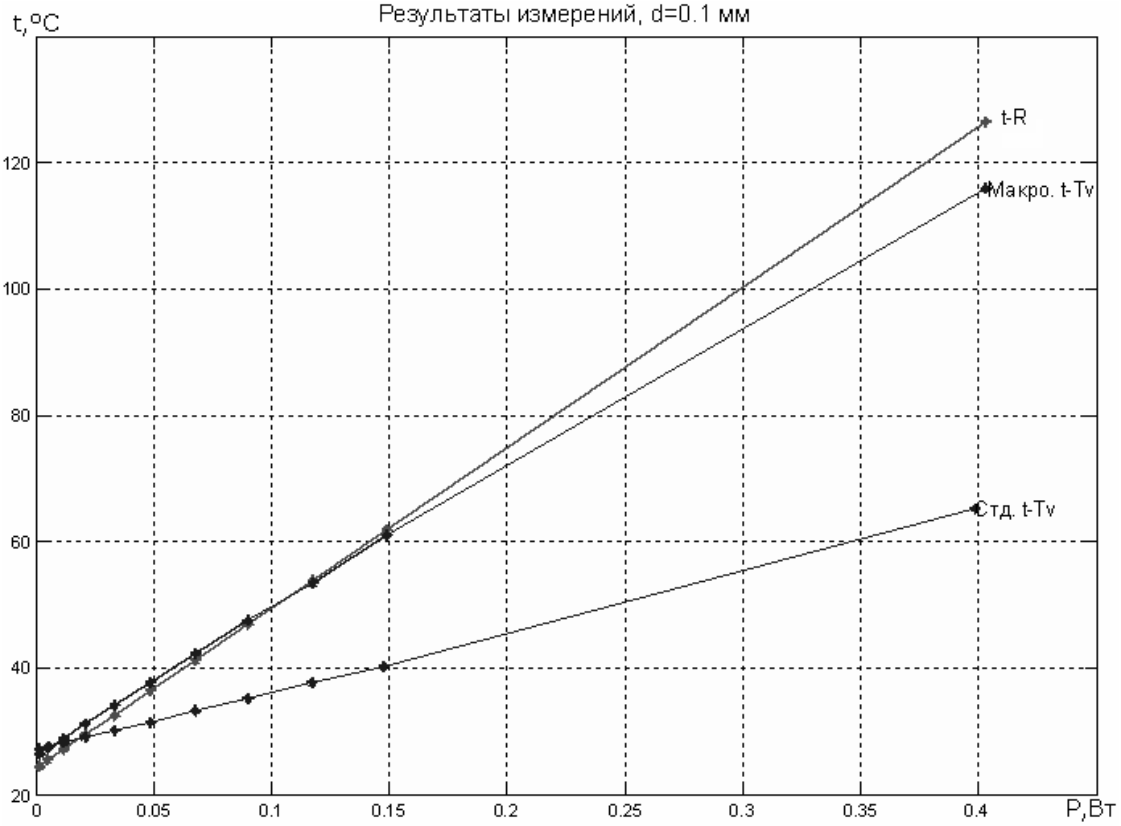


Рис. 2. Результаты измерений температуры:
t-R – косвенно по температурной зависимости сопротивления
Макро. t-Tv –тепловизором с макро объективом
Стд. t-Tv – тепловизором со стандартным объективом

В результате проведенных работ были разработаны методы применения тепловизора FLIR SC-620 для производства и испытаний электронной техники на различных этапах. Оценены минимальные размеры элементов, температура которых может быть измерена достоверно с помощью объективов тепловизора. Предложена методика обнаружения дефектов и измерения теплопроводности. Выработаны рекомендации по снижению погрешностей измерений, связанных с коэффициентом излучения.

УДК 536.2.081.7+536.631

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 300…500 К

Ивашко Е. Ю. (Михеева)

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

Первые динамические комплексные методы были разработаны в 60-х годах прошлого века и использовались в серийных теплофизических приборах ИТС–400, ИТС–900. Эти приборы производились до 1992 года. После появления современной высокочувствительной аналого-цифровой измерительной техники и, в частности, электронных автоматизированных контроллеров, возникли предпосылки для создания новых методов измерений, рассчитанных на автоматизированный сбор и компьютерную обработку экспериментальной информации.

Комплексные методы измерения дают возможность получать конкретные сведения о теплопроводности и удельной теплоемкости материала на одном образце. Это особенно важно, когда исследуемый материал может необратимо изменять свои свойства.

В межфакультетской учебной лаборатории «Инновационные технологии» СПбГУНиПТ был разработан динамический калориметр ДК–$c\lambda$–400, предназначенный для измерения удельной теплоемкости и теплопроводности однородных твердых неметаллических материалов в режиме нагрева от комнатной температуры до 500 К. Прибор состоит из электрически вязанных блоков: тепловой ячейки и контроллера (рис. 1).

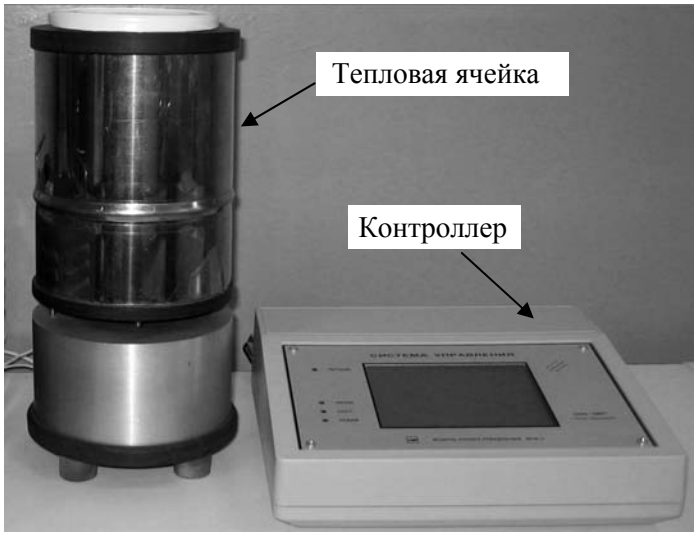


Рис. 1. Внешний вид прибора

Данная ячейка имеет два плоских градиентных тепломера, которые регистрируют тепловые потоки, поступающие внутрь образца, через его плоские грани. Основными элементами тепловой ячейки являются: массивный металлический блок; нижний градиентный тепломер *1*; верхний градиентный тепломер *2*; металлический колпак с электрическим нагревателем; образец *3*; теплозащитная оболочка *4* (рис. 2).

Блок служит основанием ячейки и в опытах всегда сохраняет комнатную температуру. Каждый тепломер состоит из металлического основания и лицевой металлической пластинки, которые жестко соединены друг с другом через тонкую теплоизоляционную прослойку. В опыте тепломеры лицевыми пластинками плотно прилегают к граням образца.

Нижний тепломер жестко связан с блоком через стойки, а верхний тепломер имеет возможность перемещаться вдоль вертикальной оси ячейки, что обеспечивает возможность установки образца между тепломерами. Оболочка *4* обеспечивает стабильное прижимное давление и надежный тепловой контакт между тепломерами и образцом.

Для разогрева образца используется электрический нагреватель, размещенный на наружной поверхности колпака. Он обеспечивает плавный разогрев колпака, который через контакт с верхним тепломером разогревает образец и тепломеры. Для пассивной тепловой защиты боковой поверхности образца и лицевых пластинок тепломеров используется воздушная кольцевая оболочка, образующаяся между ними и колпаком.

Для температурных измерений используются четыре термопары: $t_{\text{о.в}}(\tau)$, $t_{\text{о.н}}(\tau)$, $t_{\text{н}}(\tau)$, $t_{\text{в}}(\tau)$. Рабочие спаи термопар постоянно вмонтированы в основания и лицевые пластинки тепломеров, а "холодные" спаи размещаются в блоке ячейки, сохраняя комнатную температуру.

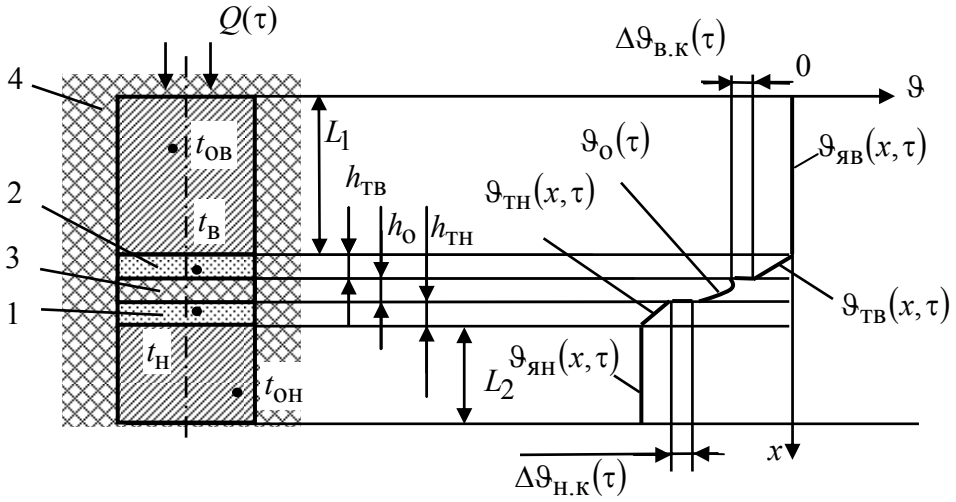


Рис.2. Тепловая модель метода

Измеряемые градиентными тепломерами тепловые потоки вычисляются с помощью соотношений

$$Q_{\text{т.н}}(\tau)=K_{\text{т.н}}(t)\vartheta_{\text{т.н}}(\tau), \qquad Q_{\text{т.в}}(\tau)=K_{\text{т.в}}(t)\vartheta_{\text{т.в}}(\tau), \tag{1}$$

где $-K_{\text{т.н}}(t)$, $K_{\text{т.в}}(t)$– тепловые проводимости нижнего и верхнего тепломеров, Вт/К; $\vartheta_{\text{т.н}}(\tau)$, $\vartheta_{\text{т.в}}(\tau)$– показания тепломеров, равные температурным перепадам в их теплоизоляционных прослойках, т. е. между термопарами, которые вмонтированы в их основания и лицевые пластинки

$$\vartheta_{\text{т.в}}(\tau)=t_{\text{о.в}}(\tau)-t_{\text{в}}(\tau), \qquad \vartheta_{\text{т.н}}(\tau)=t_{\text{о.н}}(\tau)-t_{\text{н}}(\tau). \tag{2}$$

Учтем влияние контактных тепловых сопротивлений между образцом и лицевыми пластиками тепломеров. Скачок температуры на контактах определяется выражениями

$$\Delta\vartheta_{\text{в.к}}(\tau)=Q_{\text{т.в.}}(\tau)P_{\text{к}}/S, \qquad \Delta\vartheta_{\text{н.к}}(\tau)=Q_{\text{т.н.}}(\tau)P_{\text{к}}/S, \tag{3}$$

где $P_{\text{к}}$ – удельное тепловое сопротивление одного контакта, S – площадь поперечного сечения образца, м^2.

Следовательно, температурный перепад на образце оказывается связанным с измеряемым в опыте температурным перепадом $\vartheta_{\text{в.н}}(\tau) = t_{\text{в}}(\tau) - t_{\text{н}}(\tau)$ между пластинками тепломеров соотношением

$$\vartheta_{\text{о}}(\tau) = \vartheta_{\text{в,н}}(\tau) - [Q_{\text{в.н}}(\tau) - Q_{\text{т.н}}(\tau)] P_{\text{к}} / S \,. \tag{4}$$

Между потоками, которые регистрируются тепломерами, и потоками через грани образца имеются различия

$$Q_{\text{т.н}}(\tau) = K_{\text{т.н}}(t)\,\vartheta_{\text{т.н}}(\tau) - C_{\text{т}}(t)\,b(\tau), Q_{\text{т.в}}(\tau) = K_{\text{т.в}}(t)\,\vartheta_{\text{т.в}}(\tau) - C_{\text{т}}(t)\,b(\tau), \tag{5}$$

где $C_{\text{т}}(t)$ – теплоемкость лицевой пластинки тепломера (с учетом теплоемкости половинки теплоизоляционной прослойки), $b(\tau)$ – скорость изменения температуры на тепломере, К/с.

Следует учесть влияние прямого теплообмена колпака с образцом через разделяющее их воздушное кольцо. В оптимальных условиях боковой тепловой поток Q_{α} должен оставаться малым и не выходить за рамки поправки к потокам через тепломеры. Для определения теплоемкости можно ограничиваться его упрощенной аналитической оценкой в общем тепловом балансе и вычислять по формуле

$$Q_{\alpha}(\tau) \cong \alpha\, h_0 \Pi\, \overline{\vartheta}(\tau), \tag{6}$$

где α – эффективный коэффициент теплоотдачи в воздушном зазоре между колпаком и образцом, Вт/(м^2·К); П – периметр образца, м; h_0 – толщина лицевой пластинки тепломеров, м; $\overline{\vartheta}$ – средний перепад температуры между колпаком и образцом, К. При этом можно упрощенно принимать, что температура колпака близка к температуре основания верхнего тепломера, так как они имеют хороший тепловой контакт между собой.

Учитывать влияние бокового теплообмена на теплопроводность несколько сложнее. Однако оно проявляется гораздо слабее, чем у теплоемкости, поэтому им чаще всего удается пренебрегать или же учитывать его экспериментально, при калибровке тепломеров ячейки.

После учета всех перечисленных факторов расчетные формулы для теплопроводности и удельной теплоемкости образца приобретают вид

$$\lambda(t) = \frac{h_o}{\dfrac{2S\,\vartheta_{\text{в.н}}}{K_{\text{т.в}}(t)\vartheta_{\text{т.в}} - K_{\text{т.н}}(t)\vartheta_{\text{т.н}}} - 2P_{\text{к}}}, \tag{7}$$

$$c(t) = \frac{1}{M}\left[\frac{K_{\text{т.н}}(t)\vartheta_{\text{т.н}} + K_{\text{т.в}}(t)\vartheta_{\text{т.в}} + Q_{\alpha}}{b_{ov}(\tau)} - 2C_{\text{т}}(t)\right], \tag{8}$$

где $b_{ov}(\tau)$ – средняя объемная скорость разогрева образца, К/с; $2C_{\text{т}}(t)$ – суммарная теплоемкость лицевых пластинок тепломеров, Дж/К; $2P_{\text{к}}$ – суммарное удельное контактное тепловое сопротивление. В формулах потоки считаются положительными, если проникают в образец.

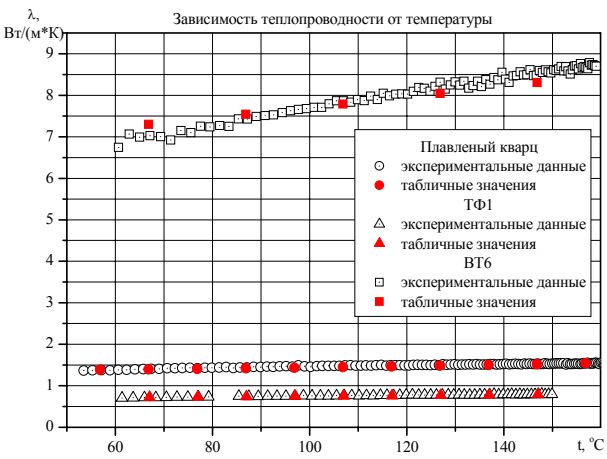
Параметры $K_{\text{т.н}}(t)$, $K_{\text{т.в}}(t)$, $2P_{\text{к}}$ являются постоянными прибора и определяются в градуировочных опытах на материалах с хорошо изученными теплофизическими свойствами (медь, кварцевое стекло). Диаметр образцов исследуемого материала составляет 20 мм, а их высота – от 1 до 20 мм. Чтобы определить контактное сопротивление, ставят опыт с образцом из меди. Для определения коэффициента тепловых потерь проводят серию опытов с плавленым кварцем различной высоты. Для данной ячейки были получены следующие значения этих параметров:

$$K_{\text{т.н}}(t)=0{,}0574+1{,}25\cdot10^{-4}t_{\text{н}},\ \text{Вт/К},;\ K_{\text{т.в}}(t)=0{,}0839+1{,}06\cdot10^{-4}t_{\text{в}},\ \text{Вт/К};$$

$$2P_{\text{к}}=13{,}2\cdot10^{-4},\ \text{м}^2\cdot\text{К/Вт} \qquad (9)$$

где $t_{\text{в}}$, $t_{\text{н}}$ – температуры верхней и нижней лицевых пластинок, °С.

Экспериментальные данные для различных материалов, полученные с помощью данного прибора, и их значения из справочных данных [1] представлены на рис. 3 и 4.



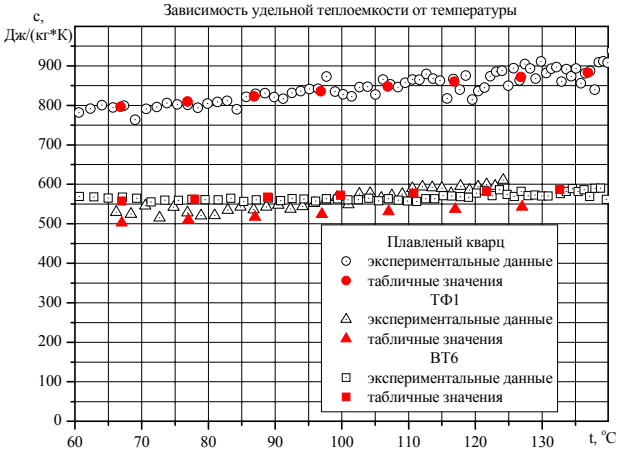


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от температуры.

Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости от температуры

Метрологический анализ показал, что относительная погрешность измерения теплопроводности составляет (3…5) %, удельной теплоемкости – (5…8) %. Теплопроводность исследуемых образцов может составлять (0,15…7,0) Вт/(м·К), а удельная теплоемкость – (500…4200) Дж/(кг·К).

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. отдние, 1986, 256 с.

2. Баранов И.В. Теория, методы и средства комплексного исследования теплофизических свойств в режиме разогрева-охлаждения. Дис. докт. тенх. наук. СПбГУНиПТ, СПб, 2007.

3. Кондратьев Г.М. Тепловые измерения М. – Л.: Машгиз, 1957. 244 с.

УДК 681.5.017+536.2.083

МЕТОДЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-НАГРЕВА

Голиков Д. О., Чернышов В. Н.

Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

В целях обеспечения условий энергосбережения в строительной индустрии возникает необходимость в создании и применении новых строительных материалов, обладающих высокими значениями сопротивления теплопередаче, т.е. более низкими коэффициентами тепловодности и теплоотдачи. При синтезе таких строительных материалов необходимо иметь информацию об их теплофизических характеристиках (ТФХ). Информационный поиск и анализ показывают, что в настоящее время в отечественной и зарубежной строительной отрасли средств измерения и контроля, позволяющих с необходимой точностью и оперативностью получать информацию о ТФХ, крайне мало. Поэтому разработка новых методов и реализующих их систем оперативного контроля ТФХ строительных материалов является актуальной задачей строительной теплотехники, решение которой позволит осуществить экономию топливно-энергетических ресурсов.

Разработаны новые методы оперативного контроля теплофизических характеристик строительных материалов.

В первом методе исследуемый образец выполняют в виде призмы квадратного сечения (параллелепипеда) с теплоизолированными поверхностями нижней торцевой и всех боковых граней и открытой верхней торцевой гранью, через которую осуществляют нагрев образца воздействием высокочастотного электромагнитного поля (СВЧ-излучением) от излучающей антенны (переменно-фазовый многощелевой излучатель), соединенной волноводом с СВЧ-генератором. При этом контролируют изменение температуры на поверхности открытой верхней торцевой грани призмы и на поверхности теплоизолированной нижней торцевой грани призмы, а также измеряют температуру окружающей среды.

Увеличивая мощность СВЧ-генератора, осуществляют контроль изменения температур на торцевых гранях исследуемого образца и определяют момент, при котором контролируемая в указанных точках образца температура достигнет неизменного установившегося значения $T_{уст}1$ и $T_{уст}2$. В этом случае наступает тепловой баланс между количеством тепла, выделяемом в исследуемом образце при воздействии СВЧ-излучения, и количеством тепла, отводимым в окружающую среду через свободную (неизолированную) торцевую грань призмы. При этом прекращается разогрев образца, т.е. в образце устанавливается стационарный одномерный тепловой поток.

По полученным математическим соотношениям и измеренным значениям температур определяют искомые ТФХ.

При нагреве через одну грань наблюдается неравномерность нагрева по глубине образца, что вносит дополнительную погрешность при измерении искомых ТФХ. Для устранения этого недостатка, повышения точности результатов измерения за счет выравнивания температурной кривой в исследуемом образце, а также повышения оперативности проведения эксперимента за счет уменьшения времени нагрева предлагается проводить симметричный нагрев образца через две противоположные неизолированные торцевые грани призмы.

В этом случае исследуемый образец выполняют в виде призмы квадратного сечения (параллелепипеда) с теплоизолированными боковыми гранями и открытыми торцевыми гранями, через которые осуществляют симметричный нагрев образца воздействием СВЧ электромагнитного поля от излучающих антенн (переменно-фазовых многощелевых излучателей).

Данный метод предполагает контроль изменения температуры на поверхностях открытых противоположных граней призмы, контроль температуры в середине призмы, а также контроль температуры окружающей среды.

Искомые ТФХ определяют по математическим соотношениям, полученным из описания физических процессов в предложенной теплофизической модели метода.

Поскольку часть СВЧ-излучения при нагреве образца отражается от поверхностей граней, эти потери в обоих методах фиксируются СВЧ-ваттметрами и учитываются в расчётных формулах.

Для проверки работоспособности предложенных методов оперативного контроля теплофизических характеристик строительных материалов были проведены эксперименты на образцах в виде куба с толщиной H = 10 см, изготовленных из керамзитного бетона, силикатного и красного кирпича. Симметричный нагрев образца осуществлялся при температуре окружающей среды 20 °С. Экспериментальная проверка показала, что относительная погрешность предложенного метода не превышает 6 %.

В разработанных методах использование для нагрева образца энергии СВЧ-излучения позволяет на порядок уменьшить время эксперимента по сравнению с известными методами и средствами данного назначения. Кроме того, повышается точность результатов измерений за счет устранения влияния состояния поверхности исследуемых образцов (шероховатость, степень черноты) и тепловых потерь с поверхности исследуемого образца, а также усреднения значений измеренных температур.

Кроме того, метод, основанный на симметричном нагреве образца, дает меньшее значение относительной погрешности измерений, что связано с большей равномерностью прогрева при использовании двух излучателей.

Литература

1. Чернышов, В.Н. Тепловые методы технической диагностики строительных материалов и изделий: монография / В.Н. Чернышов, В.Г. Однолько, А.В. Чернышов, В.М. Фокин. - М: «Издательство машиностроение-1», 2007. - 208 с.

2. Марков, А.В. Метод контроля влагосодержания при непосредственном сверхвысокочастотном нагреве / А.В. Марков, Ю.П. Юленец // Письма в ЖТФ. - 2005. -Т. 31, №7.- С. 79-85.

3. Берлинер, М.А. Измерения влажности / М.А. Берлинер. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Энергия, 1973. - 400 с.

4. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. - 2-е изд. стереотипное. - М.: Энергия, 1977. - 344 с.

УДК 699.86

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА ЗДАНИЯ

Езерский В. А.
Белостокский политехнический институт
Республика Польша

Монастырев П. В., Клычников Р. Ю.
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

Принятие в последнее время ряда законопроектов и нормативных актов в нашей стране позволяет говорить о возможности реальных сдвигов в вопросе повышения энергетической эффективности зданий. Круг задач, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, огромен. Одной из них является термомодернизация ранее построенных зданий, не отвечающих современным требованиям по энергоэффективности.

Важным условием энергосбережения в зданиях является тщательное обоснование возможного повышения их тепловой защиты. На практике это сводится к сравнению нескольких вариантов тепловой защиты по различным технико-экономическим показателям с нахождением наилучшего варианта. Понизить энерогопотребление зданий можно за счет изменения многих конструктивно-технологических и инженерных решений, причем параметры каждого такого решения могут варьироваться в значительных пределах. Это приводит к необходимости рассмотрения множества вариантов при оценке экономической эффективности, что на практике из-за большой трудоемкости не реализуется. В результате окончательный вариант тепловой защиты здания в большинстве случаев является наилучшим из сравниваемых вариантов, но не оптимальным в принципе. Еще более сложно и рискованно отыскивать, опираясь на интуицию, наилучшее решение.

Только при научно обоснованном подходе к решению конструкторских задач можно быть уверенным в эффективности результатов поиска оптимального решения тепловой защиты здания.

Для изучения степени влияния различных энергосберегающих мероприятий на снижение теплопотерь в тепловом балансе здания и последующего поиска оптимальных решений авторами предложен физико-статистический подход с использованием численного эксперимента и математического моделирования. Этот подход включает:

1. Анализ рассматриваемого здания и выявление возможных факторов, влияющих на потребность здания в тепловой энергии на отопление. В частности для жилых зданий советского периода постройки можно рекомендовать к рассмотрению следующие варианты теплозащитных мероприятий:

- устройство дополнительной теплоизоляции наружных стен;
- устройство дополнительной теплоизоляции чердачного перекрытия;
- устройство дополнительной теплоизоляции перекрытия пола первого этажа;
- замена оконных и балконных заполнений;
- остекление и утепление балконов;
- повышение эффективности системы отопления.

2. Установление пределов варьирования или области определения выбранных факторов. В качестве нижнего уровня варьирования того или иного фактора принимается его текущее значение. Верхний уровень определяется либо предельно возможным значением фактора, в том числе с учетом ограниченности конструктивных возможностей, либо регламентируемым значением (если таковое регламентируется) несколько увеличенным для

более полного охвата оптимальных результатов. Промежуточное число уровней варьирования выбирается произвольно. В своих исследованиях авторы ограничиваются одним промежуточным уровнем. Например, рассматривая в качестве одного из теплозащитных мероприятий устройство дополнительной теплоизоляции наружных стен, выявляем влияющий фактор – толщина дополнительной теплоизоляции. Текущее значение 0,0 м будет соответствовать нижнему уровню варьирования (-1). Значение сопротивления теплопередаче при поэлементном подходе регламентируется [6] и для Тамбова составляет 3,067 ($м^2$·°С)/Вт. Увеличив данное значение порядка на 30% и определив толщину утеплителя, при которой сопротивления теплопередаче конструкции стены будет равно полученной ранее величине, найдем значение рассматриваемого фактора на верхнем (+1) уровне варьирования. На одном промежуточном уровне, в данном случае он будет являться и средним (0), значение фактора получим из полусуммы верхнего и нижнего.

3. Расчеты потребности здания в тепловой энергии на отопление и суммарных экономических затрат для совокупностей значений факторов в соответствии с выбранным планом вычислительного эксперимента. План вычислительного эксперимента можно выбрать в соответствии с [5, 7]. Для вычисления потребности здания в тепловой энергии на отопление используется алгоритм, приведенный в [6], либо территориальных или градостроительных нормах энергосбережения соответствующего региона, если такой имеется. Следует отметить, что методика вычислений, изложенная в [6], достаточно трудоемкая и авторами разработана компьютерная программа для ее реализации [4], подробнее о которой можно посмотреть по адресу http://epcreator.net.ru/. Суммарные экономические затраты определяют на основании сметных расчетов. При этом методология оценки критериев экономической эффективности описанная и использованная в [2], в ходе дальнейших исследований была несколько уточнена и доработана. Ее подробное описание представлено в [3].

4. Построение математических зависимостей теплоэнергетических и экономических показателей от рассматриваемых факторов на основе данных, полученных из вычислительного эксперимента. Методика построения математических моделей подробно изложена в [5, 8].

5. Анализ построенных математических зависимостей и оптимизация параметров тепловой защиты. В ходе анализа получаемых уравнений можно оценить влияние каждого из факторов в рассматриваемом комплексе мероприятий, а используя численные методы оптимизации функций (к примеру, метод простых итераций, метод случайного поиска и др.), можно найти такое сочетание значений исследуемых факторов, которое обеспечит максимальную энергетическую эффективность проекта.

Детальная иллюстрация этого подхода в части пунктов 1 – 4 приведена в публикациях авторов [1, 2], а в части пунктов 4 и 5 – в [2].

Таким образом, предложенный авторами подход позволяет гибко оценить степень влияния различных энергосберегающих мероприятий на снижение теплопотерь в тепловом балансе здания и оптимизировать их параметры.

Литература

1. Езерский В.А., Монастырев П.В., Клычников Р.Ю. Влияние параметров тепловой защиты здания на удельный расход тепловой энергии. Жилищное строительство. - 2010. - №1.
2. Езерский В.А., Монастырев П.В., Клычников Р.Ю. Оптимизация параметров тепловой защиты здания по экономическому критерию. ПГС. - 2010. - №3.
3. Езерский В.А., Монастырев П.В., Клычников Р.Ю. Особенности экономической оценки термомодернизации зданий в условиях современных рыночных отношений. Жилищное строительство. - 2010. - №8.

4. Клычников Р.Ю., Монастырев П.В., Езерский В.А. Расчет и составление энергетического паспорта жилых и общественных зданий (EP creator) / Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2009610185. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11 января 2009 г.
5. Красовский В.Г. Планирование эксперимента / Г.И. Красовский, Г.Ф. Филаретов. – Минск: Изд-во БГУ, 1982. - 302с.
6. СНиП 23-02-2003 Тепловая защита зданий / Госстрой России. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 26 с.
7. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей (справочное издание). Бродский В.З., Бродский Л.И., Голикова Т.И., Никитина Е.П., Панченко А.А. – М.: Металлургия, 1982. – 752с.
8. Тарасик В.П. Математическое моделирование технических систем. – Мн.: ДизайнПРО, 2004. – 640 с.

УДК 621.5:664.8:635

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО - ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМЫ "ЭРИТРОЦИТЫ – 1,2-ПРОПАНДИОЛ – ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН – NACL"

Беляева И. М. [1], **Потапов М. Д.** [2], **Онищенко В. П.** [3]

[1]Харьковский госуниверситет питания и торговли, Украина, г. Харьков
[2]Одесская государственная академия холода, Украина, г. Одесса
[3]Одесская национальная морская академия, Украина, г. Одесса

Постановка и решение нелинейных краевых задач теплопроводности для объектов с протекающими фазовыми переходами требует знания температурных зависимостей для изобарной теплоемкости, теплопроводности (перколяции теплоты, учитывая гетерогенность объекта исследования), плотности в весьма широком диапазоне температур. Наиболее проблемной задачей здесь выступает получение (прогноз) температурной зависимости для теплопроводности системы «эритроциты–криопротектор», так как даже для переохлажденной воды отсутствуют данные по теплопроводности при температурах ниже минус 20ºС, ожидается ее аномалия при более низких температурах. Поэтому, для достижения целей данной работы остается безальтернативным проведение экспериментального исследования теплопроводности системы «эритроциты–криопротектор» с последующей разработкой теоретически обоснованной методики прогнозирования – интерполяции полученных опытных данных.

Экспериментальное исследование проведено нами на установке, реализующей стационарный метод коаксиальных цилиндров. Измерительная ячейка находилась в вакуумной камере, которая термостатировалась в сосуде Дьюара. Регулирование толщины слоя исследуемого вещества осуществлялось путем замены внутреннего цилиндра соответствующего диаметра. Система регулирования температуры и мощности электрического нагревателя традиционна для подобных исследовательских установок. Диапазон достигаемых температур Tє [100-350 K], систематическая погрешность значений теплопроводности не превышает 1.6%. Массовые доли компонент в исследованном образце составили 0.090 для пропиленгликоля, 0.045 – поливинилпирролидона, 0.004 – NaCl, 0.850 – H_2O, 0.011 – «сухая часть» (оболочки эритроцитов). Кроме того, в состав входят нерастворенные атмосферные газы и кристаллический лед. Температура начала кристаллизации составила минус 3.15 ºС. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице:

T, K	λ, Вт/(м·К)	T, K	λ, Вт/(м·К)	T, K	λ, Вт/(м·К)
160.31	1.833	222.56	1.546	267.10	0.709
180.22	1.771	239.68	1.358	270.34	0.505
191.85	1.721	257.87	1.048	292.72	0.535

Обоснованная интерполяция полученных экспериментальных данных достигнута в рамках одной из перколяционных концепций, которая содержит значения теплопроводности бинарных подсистем типа вода–1,2-ПД, вода–«сухая часть» и др. Эти значения получены либо из экспериментальных данных, либо рассчитаны в рамках аддитивных соотношений через температурные зависимости теплопроводности и плотности чистых компонент. Минимизационному определению в разработанном алгоритме подлежали пять параметров – два для теплопроводности «сухой части» и три для описания доли вымороженной воды. Итоговая погрешность описания – 8%.

УДК 621.5:664.8:635

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Беляева И. М. [1], **Зинченко А. В.** [2]

[1]Харьковский госуниверситет питания и торговли, Украина г. Харьков

[2]Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, Украина, г. Харьков

Оптимизация процессов теплообмена важна для повышения эффективности существующих методов в технологии замораживания и хранения пищевых продуктов и способствует повышению эффективности этих технологических процессов. Подготовка биологических объектов к длительному хранению связана с организацией процессов подвода и отвода тепла.

Разработка технологий для низкотемпературного консервирования пищевых систем предполагает разработку математической модели для режимов замораживания и размораживания, которая необходима для программного проведения таких процессов и создания соответствующей системы контроля этих процессов. Математическое моделирование может быть проведено только в рамках решения нелинейной краевой задачи теплопроводности с граничными условиями третьего рода в общем случае. Решение уравнений теплопроводности позволяет определить основные закономерности, оказывающие влияние на формирование теплового поля. Однако точные аналитические решения затруднены из-за сложных температурных зависимостей теплофизических характеристик – теплопроводности (λ), теплоемкости (c) и температуропроводности (a) в биологическом материале, т.к. в большинстве задач их считают постоянными. В настоящее время экспериментальных данных о теплофизических характеристиках материалов при температурах ниже 0 ºС недостаточно.

Нами разработана методика и изготовлено оборудование для экспериментального определения теплофизических характеристик a и c биологических материалов в диапазоне температур от 0ºС до – 196 ºС. Из этих данных может быть вычислена теплопроводность материала.

В основу разработанной нами экспериментальной методики положены идеи дифференциальной сканирующей калориметрии. В приборе используется принцип регистрации «баллистических кривых», т.е. отклика калориметра на подачу в измерительную ячейку с исследуемым материалом короткого теплового импульса, длительность которого значительно меньше постоянной времени прибора. При помощи такого экспериментального приема может быть определено время распространения тепла в исследуемом орбазце, которое является функцией от температуропроводности материала. Определение теплоемкости производится путем измерения разности тепла, запасенного в исследуемом и эталонном веществах после прекращения нагрева образцов в двух ячейках калориметра. Исследование проводится в режиме сканирования температуры от – 196 до 0 ºС, что позволяет измерять зависимость a и c от температуры. Исследование биологических жидкостей, растворов криозащитных веществ показали сильную температурную зависимость их теплофизических характеристик a и c.

Указанные характеристики зависят, кроме того, и от термической предыстории образца, что объясняется высокой склонностью исследуемых материалов к переохлаждению и образованию метастабильных фаз ниже 0ºС. Зависимость теплофизических характеристик от термической предыстории характерно для большинства биологических материалов при низких температурах.

Таким образом, в настоящее время нельзя предсказать общих закономерностей в температурных зависимостях величин a и c для биологических материалов и при разработке низкотемпературных биотехнологий их следует измерять в каждом конкретном случае экспериментально с целью оптимизации процессов теплообмена.

УДК 536.21

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ELCUT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Дубицкий С. Д., Ильина О. Я.

Производственный кооператив «ТОР»
Россия, Санкт-Петербург

Предметом доклада является программный комплекс ELCUT – пакет программ для моделирования температурных, электромагнитных и упругих полей методом конечных элементов. ELCUT представляет собой зрелый коммерческий продукт с более чем 20-летней историей, имеющий сотни пользователей в России, США, Германии, Франции, Италии, Японии, и многих других странах.

Рассматриваются модельные представления и допущения, положенные в основу пакета ELCUT: физическая модель процессов, модель материала, геометрическая модель, модель дискретизации, модель взаимодействия с пользователем. Обсуждаются ограничения, достоинства и недостатки, заложенные в принятые модели. Приводятся примеры решения теплофизических задач.

По-видимому, на нашей конференции единственный доклад начинается утверждением, что он не содержит никакой научной новизны. Мы представляем инструмент – комплекс программ для моделирования температурных полей методом конечных элементов ELCUT [2]. Главнейшее требование пользователей к инструменту – доверие. Все остальные важные параметры, такие как функциональные возможности, удобство использования, стоимость, сложность обучения и т. п., играют существенную роль при выборе подходящей программы из имеющихся на рынке альтернатив. Однако, если пользователь не доверяет результатам моделирования, то ни о каком полезном использовании инструмента речи быть не может.

Именно требование доверия к результатам численных расчетов приводит к необходимости использовать только выверенные и апробированные формулировки задач, схемы дискретизации, методы решения уравнений, алгоритмы визуализации и представления результатов. В этом смысле мы декларируем отсутствие в докладе научной новизны.

В основу развитого инструмента численного анализа температурных, электромагнитных и упругих полей, каким является программный комплекс ELCUT, положена целая система взаимосвязанных модельных представлений. Рассмотрим кратко их особенности и допущения. Затем продемонстрируем практическое применение описанных принципов на примере решения простой задачи теплопроводности.

Физическая модель
УРАВНЕНИЕ ПОЛЯ

Физической моделью решаемой задачи является уравнение теплопроводности. При моделировании задачи расчета температурного поля в двумерном пространстве оно принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial y}\right)=-q(T)-c(T)\rho\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (1.a)$$

- в плоско-параллельной геометрии, и

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda(T)r\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}\right)=-q(T)-c(T)\rho\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (1.б)$$ - в осесимметричной геометрии,

где: T - температура; t - время; $\lambda_{x(y,z,r)}$ - компоненты тензора теплопроводности (в линейной постановке); $\lambda(T)$ - теплопроводность, как функция температуры, представленная кубическим сплайном (анизотропия не поддерживается в нелинейной постановке); q - удельная мощность тепловыделения, в линейной постановке - константа, в нелинейной постановке - задаваемая кубическим сплайном функция температуры; $c(T)$ - удельная теплоемкость, в линейной постановке - константа, в нелинейной постановке - задаваемая кубическим сплайном функция температуры; ρ - плотность материала.

Приведенные уравнения очерчивают круг задач, которые может решать ELCUT: это задачи теплопроводности, диффузии, а также задачи стационарного и квазистационарного электрического и магнитного поля. Весьма похожее уравнение с некоторыми модификациями описывает плоско-напряженное или осесимметричное упругое состояние, которое также может быть рассчитано пакетом ELCUT.

За пределами возможностей пакета остается моделирование задачи гидро- и газодинамики.

Хотя наш доклад посвящен применению ELCUT для задач теплофизики, нельзя не упомянуть возможность расчета электромагнитного поля [5], включая вихревые токи (эффект близости и скин-эффект). Этот факт открывает широкие возможности для решения мультидисциплинарных задач, охватывающих разные области физики. ELCUT способен связывать задачи между собой, используя результат решения одной задачи в качестве источников или начальных условий для другой задачи. Так, например, пользователи ELCUT успешно решают задачи индукционного нагрева, которые требуют совместного решения уравнений электромагнитного поля и теплопроводности. Другой пример – ELCUT может рассчитанное температурное поле для учета термических напряжений в задаче упругого напряженного состояния.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Уравнения 1 решаются совместно с граничными условиями. В задачах теплопроводности ELCUT предусматривает следующие виды граничных условий (рис. 1):

- Граничное условие 1-ого рода: известная температура на границе области, заданная в виде константы или функции от координат и времени;
- Граничное условие 2-ого рода: известная нормальная к границе составляющая плотности теплового потока, заданная в виде константы или функции от координат и времени.
- Граничное условие конвекции $F_n = \alpha(T - T_0)$, управляемое двумя параметрами: коэффициентом конвективного теплообмена α и температурой омывающей среды T_0. Оба параметра могут зависеть от координат и от времени.
- Граничное условие радиационного теплообмена $F_n = k_{SB}\,\beta\,(T^4 - T_0^4)$, также управляемое двумя параметрами: коэффициент радиационного теплообмена k_{SB} $(0 < k_{SB <= 1)}$ и температура удаленного тела, с которым осуществляется теплообмен - T_0. Оба параметра могут зависеть от координат и времени.
- Специальные граничные условия включают в себя условия четной и нечетное симметрии, а также особый вид граничного условия 1-ого рода, когда температура поверхности постоянна, но заранее неизвестна.

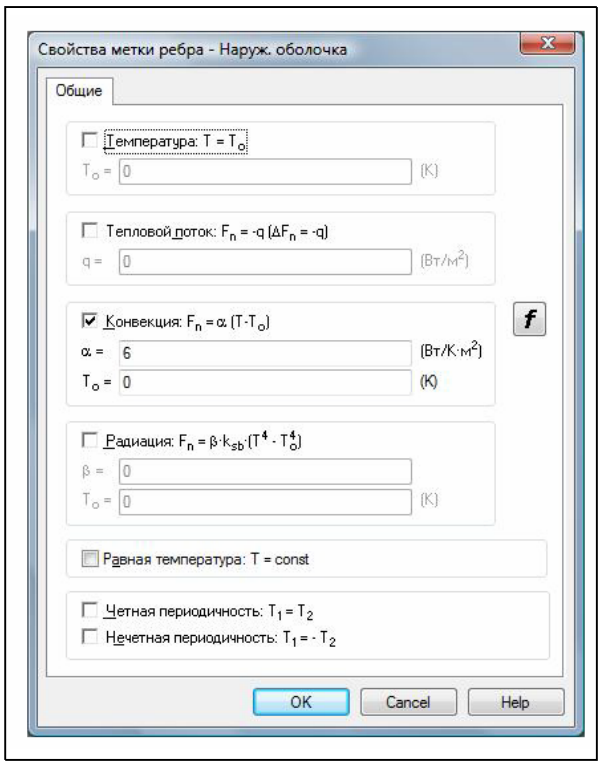


Рис. 1 Виды граничный условий в задачах теплопроводности.

Приведенный перечень показывает возможности и ограничения ELCUT. Так, очевидно, что использованная модель радиационного теплообмена описывает ситуацию, когда исследуемая расчетная область окружена со всех сторон поверхностью с постоянной температурой и поглощающими свойствами, причем эта поверхность удалена на достаточное расстояние.

При моделировании конвекции ELCUT требует априорного знания коэффициента конвекции и температуры омывающей среды, который в некоторых реальных задачах сам может являться предметом расчета.

Это ограничение частично может быть преодолено возможностью доступа к функциональности ELCUT из собственных программ пользователя или других пакетов анализа, таких как Matlab, Excel и т.п. Подробнее об этом см. в разделе ***Программный интерфейс.***

Объемный источник тепловыделения в той или иной части модели может быть задан константой, функцией от времени и/или координат, а также функцией от температуры, которая задается таблицей и аппроксимируется кубическим сплайном.

МОДЕЛЬ МАТЕРИАЛА

В расчетной области, представляющей моделируемую физическую систему, может быть задано любое число различных материалов со своими свойствами. Модель материала, использованная в ELCUT, описывается тремя параметрами:

1. *Коэффициент теплопроводности* λ, который может быть постоянным для данного материала или зависеть от температуры. В последнем случае зависимость задается в табличной форме и аппроксимируется кубическим сплайном.
   Если теплопроводность не зависит от температуры, то она может быть задана двухкомпонентным тензором для моделирования анизотропных свойств.
2. *Удельная теплоемкость C*, которая также может зависеть от температуры.
3. *Плотность материала* ρ.

Простая и эффективная модель материала пригодна для решения многих практических задач. Основные ограничения состоят в том, что пока нет возможности задать анизотропные свойства у нелинейного материала. Функциональные зависимости нелинейного типа (от температуры) задаются для всего материала в целом, что несколько затрудняет (но не запрещает) одновременное задание зависимости от температуры и от координат.

ELCUT включает библиотеку свойств популярных материалов. Кроме того, на сайте пакета www.elcut.ru [1] доступны для свободной загрузки библиотеки материалов, подготовленные пользователями ELCUT.

Геометрическая модель

Моделирование температурного поля всегда начинается с описания геометрии расчетной области. ELCUT на сегодняшний день является двумерным пакетом. Это означает, что расчетная область должна обладать трансляционной или осевой симметрией (рис. 2)

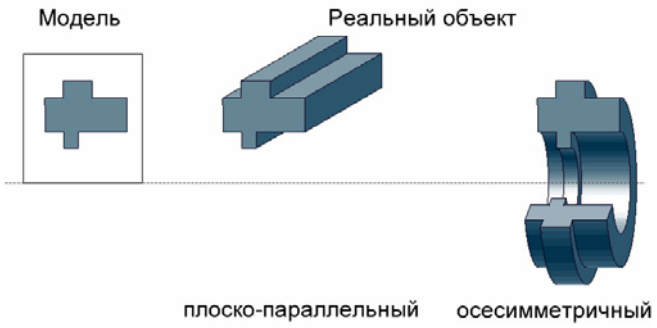


Рис. 2. Плоско-параллельная и осесимметричная геометрия

ELCUT оснащен геометрическим редактором для работы с геометрической моделью. Геометрия модели может быть также импортирована из программ AutoCAD и т. п. через формат обмена DXF или из программы SolidWorks. Двумерная геометрическая модель основана на понятиях вершины (точка в 2D), ребра (отрезок прямой или дуга окружности) и блока (подобласть, ограниченная ребрами).

Важной особенностью геометрической модели ELCUT является тот факт, что она надежно справляется с висячими ребрами, изолированными вершинами и прочими трудными для реализации деталями. При проведении новых ребер расчетная область автоматически разбивается на блоки, либо, напротив, при удалении ребер разделенные ими блоки автоматически склеиваются. Любой объект или группу объектов можно переместить или размножить.

Геометрическим объектам можно назначить имя, которое используется для ассоциации физических свойств и граничных условий с элементами геометрии. Именованные объекты объединяются в дерево для удобства визуальной навигации.

Модель дискретизации

Для решения дифференциального уравнения в частных производных (1) ELCUT использует метод конечных элементов (МКЭ). В соответствии с этим, расчетная область должна быть разбита на большое число непересекающихся элементов выбранной формы. В пределах каждого конечного элемента температурное поле аппроксимируется функцией заданного вида, параметры которой являются предметом расчета.

Принятая в ELCUT модель дискретизации задачи состоит в следующем:

1. Используется только один тип конечного элемента – линейный треугольный элемент с тремя степенями свободы (симплекс). Это означает, что температура

внутри каждого треугольника линейно зависит от координат, а параметрами зависимости являются значения температуры в вершинах треугольника.

2. Приложены специальные усилия, включающие выбор и реализацию алгоритмов, для того чтобы максимально быстро обрабатывать большое количество треугольников при скромном потреблении ресурсов компьютера. Так, на стандартном офисном компьютере можно решить задачу с несколькими миллионами треугольников за считанные секунды.
3. Построение сетки конечных элементов производится полностью автоматически. Двухэтапный алгоритм корректно обрабатывает неодносвязные области, различия в длинах геометрических элементов в 2-3 порядка, узкие длинные элементы и другие сложности.
4. Пользователю предоставлен удобный механизм для ручного контроля густоты сетки конечных элементов, который позволяет сгущать сетку в областях резкого изменения поля или там, где требуется более детальное знание распределения температуры.
5. Наряду с ручным контролем густоты сетки реализован алгоритм автоматического сгущения сетки на основе апостериорной оценки погрешности решения задачи, полученного на грубой сетке. Уточнение сетки может проводиться итеративно, что позволяет автоматически сформировать идеальную сетку для достижения требуемой точности.

Поскольку ELCUT способен моделировать нестационарные процессы, наряду с рассмотренной выше пространственной дискретизацией, необходима также дискретизация во временной области.

ELCUT использует метод Эйлера с постоянным шагом по времени, либо с автоматическим адаптивным выбором временного шага. В последнем случае длина очередного шага выбирается на основе вычисления нормы вариации производной по времени для всех узлов сетки, оценки характеристического времени задачи и характерного размера сетки.

Метод геометрической декомпозиции

Техника метода конечных элементов связана с необходимостью построения и решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) большой размерности. Особенностью матрицы СЛАУ в методе конечных элементов является высокая степень разреженности (малое количество ненулевых элементов). Невозможно построить работоспособный алгоритм для реальных задач без учета разреженного характера матрицы.

Указанное обстоятельство стало основой для специальной отрасли вычислительной математики – алгоритмов решения разреженных СЛАУ. Особенность состоит, в частности, в том, что алгоритм решения СЛАУ наряду с обычными параметрами (быстрота, сходимость, устойчивость) предлагается и анализируется совместно со схемой хранения ненулевых элементов матрицы в памяти машины.

Разработчиками ELCUT предложен и с успехом реализован **метод геометрической декомпозиции** для решения разреженной СЛАУ. Работа метода начинается на этапе пространственной дискретизации задачи. Последняя проводится в три этапа:

1. Прежде всего, дискретизируется граница области, т.е. каждое ребро модели. При этом учитываются пожелания пользователя относительно густоты сетки.
2. На втором этапе расчетная область нарезается на подобласти (домены) специально подобранного размера. Разрезание преследует две цели:
    a. Во-первых, ликвидация геометрических неодносвязностей, висячих ребер вершин и т.п.

b. Во-вторых, целью разрезания является получение набора доменов, которые затем будут разбиты на заранее оцененное оптимальное число треугольников.
   Нарезка осуществляется специально разработанным алгоритмом на основе системы штрафов.

3. Затем каждый домен, полученный в результате нарезки, триангулируется (разбивается на треугольники). Триангуляция выполняется фронтальным методом (стягиванием текущей границы) с последующей итеративной регуляризацией.

Пример расчетной области и ее трехэтапная дискретизация показана на рис. 3 и 4:

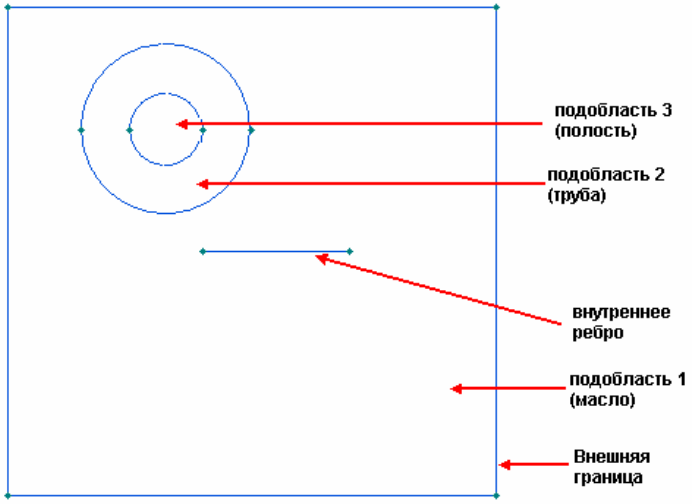


Рис. 3. геометрия условной расчетной области

Полученная дискретная модель приспособлена для блочного формирования и хранения матрицы СЛАУ. Блоки матрицы соответствуют конечным элементам, полученным в результате триангуляции каждого отдельно домена. Специальный блок матрицы, соответствующий каркасу доменной структуры, осуществляет связь всех блоков между собой.

СЛАУ решается итерационным методом сопряженных градиентов. Как известно, метод сопряженных градиентов для хорошей сходимости требует провести процедуру предобуславливания – эквивалентное преобразование матрицы, улучшающее ее вычислительные свойства. Предобуславливание по сути похоже на неполное, но быстрое решение системы уравнений, которое удается выполнить на основе блочной организации матрицы СЛАУ.

Если исходное физическое уравнение нелинейное, применяется схема Ньютона-Рафсона, оптимизированная для лучшего взаимодействия с итерационным решателем СЛАУ.

Все вышеописанные мероприятия, которые в совокупности составляют метод геометрической декомпозиции, позволяют формировать матрицу СЛАУ и решать ее чрезвычайно эффективно. Практически, время решения линейной стационарной задачи любой размерности не превышает нескольких секунд. Эффективность метода геометрической декомпозиции количественно характеризуется экспериментально полученной зависимостью времени решения от числа степеней свободы:

$$t = k \cdot N^m \qquad (2)$$

где t - время решения; k - коэффициент пропорциональности; N - число степеней свободы задачи (примерно равно числу узлов сетки); m - показатель степенной функции.

Эксперименты показывают, что значение показателя m примерно равно 1.1, против характерного для обычных методов m=2.

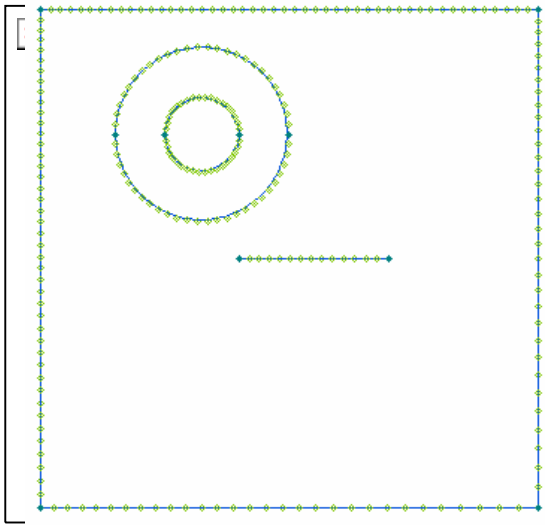


Рис 4а
Дискретизация ребер модели производится полностью автоматически, либо с учетом пожеланий пользователя к густоте сетки

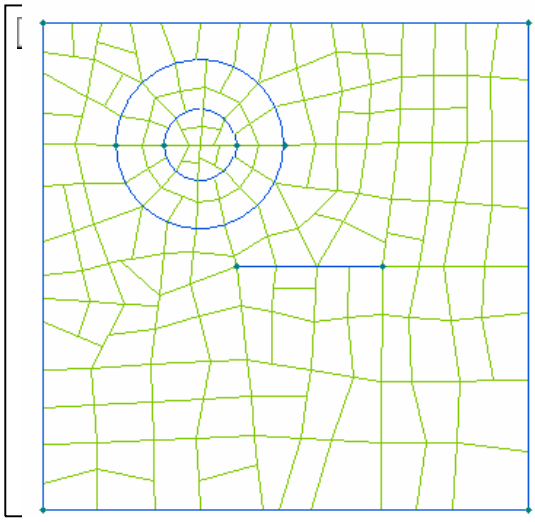


Рис. 4б
Область разрезается на домены с заранее оцененным оптимальным числом конечных элементов

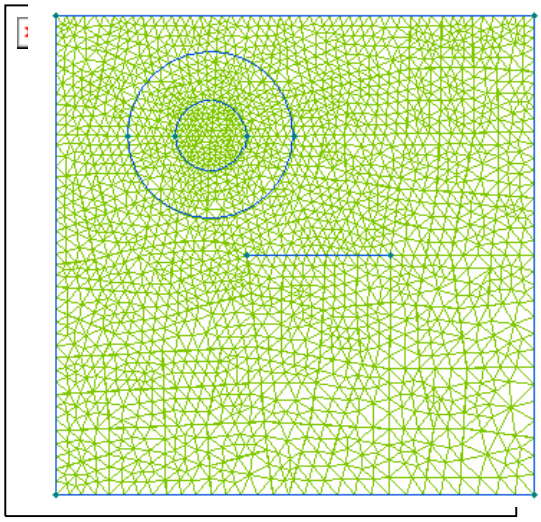


Рис.4в
Каждый из доменов триангулируется, т.е. заполняется сеткой из треугольников. Форма треугольников итерационно улучшается алгоритмом регуляризации.

Рис. 4. последовательная дискретизация области, показанной на рис. 3

Модель взаимодействия с пользователем

Успех программного инструмента в значительной степени зависит от удачной организации взаимодействия с пользователем. Каждый пользователь, знакомясь с новым пакетом с целью решения своей задачи, опирается на свою ментальную модель технологии постановки и решения задачи. Эта мысленная модель сформирована под влиянием всего предшествующего опыта пользователя: образования, профессиональной деятельности, круга чтения и личностных качеств.

Со своей стороны, разработчики программного комплекса также опираются на некоторую ментальную модель работы с задачами. Эта модель диктует технические и эргономические решения, принимаемые в процессе организации взаимодействия человека и программы.

Есть множество частных параметров, по которым оценивается степень удачности пользовательского интерфейса программы. Однако, в конечном счете, впечатление пользователя всецело определяется тем, насколько его личная ментальная модель организации процесса расчета совпадает с моделью, на которую опираются разработчики.

Отзывы многих пользователей ELCUT из разных стран неизменно говорят о дружественном интерфейсе пакета, удобстве работы с ним и положительном эмоциональном фоне. Такая информация позволяет сделать вывод о хорошей степени совпадения ментальных моделей большинства пользователей и разработчиков пакета ELCUT, что отчасти можно объяснить сходством образовательных и профессиональных навыков.

ЭКРАННЫЙ ИНТЕРФЕЙС

Основной объем операций с ELCUT пользователь осуществляют в интерактивном режиме, взаимодействую с программой через систему меню, окон, панелей ввода и графического отображения. Интерфейс ELCUT постоянно поддерживается в современном состоянии, в духе особенностей последних версий операционной системы Windows Vista и Windows 7. ELCUT также может без ограничений работать на Windows XP.

Основные элементы графического взаимодействия с ELCUT показаны на рис. 5.

Представление результатов включает следующие возможности:

- рисование картины поля (цветная карта, изотермы, семейства векторов);
- калькулятор локальных и интегральных физических величин;
- таблицы и графики, изображающие распределение физических величин в пространстве и во времени;
- экспорт результатов расчета в графическом и табличном виде, в том числе и для передачи в другие программы (Matlab, Excel).

Кроме основного ядра, ELCUT включает в себя несколько дополнительных программ-надстроек, которые расширяют функциональность базового пакета. Важнейшей из настроек является ***LabelMover*** –инструмент для параметрического анализа, оптимизации и статистического анализа погрешностей. Интуитивно ясный визуальный интерфейс *LabelMover* позволяет организовать серию расчетов с закономерно изменяющимися геометрическими или физическими параметрами модели, найти оптимальное решение в пространстве нескольких параметров с ограничениями.

Отдельный интерес представляет режим статистического моделирования, который позволяет оценить влияние производственных, технологических или иных отклонений величин от номинала на статистическое распределение конструктивных параметров.

Пользователь ELCUT также может писать собственные надстройки и расширения, используя широкий выбор популярных языков программирования: Visual Basic, C++, C#, Delphi, Matlab и скриптовых языков, таких как VBScript, JScript, PowerShell.

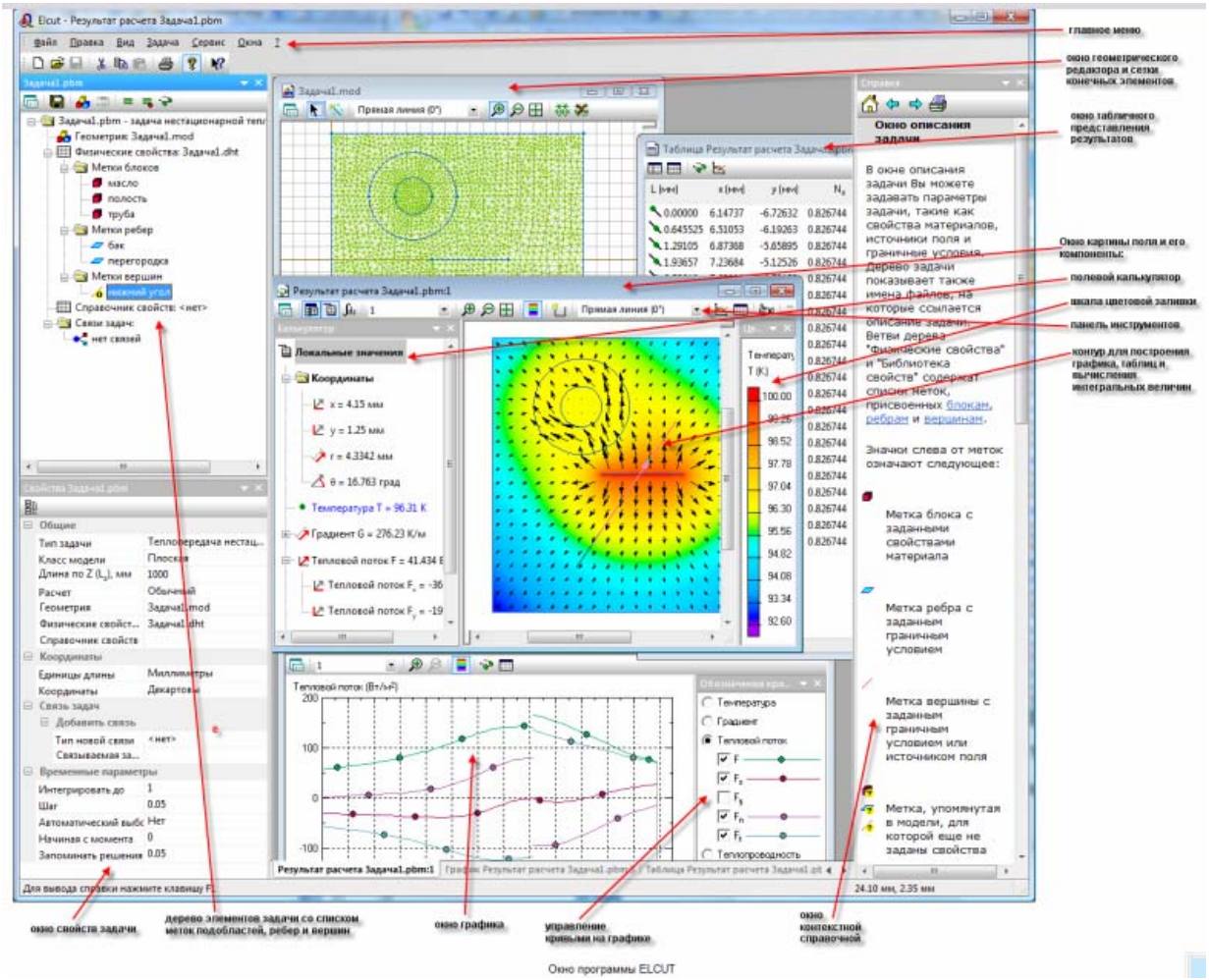


Рис. 5. Элементы графического интерфейса ELCUT

ПРОГРАММНЫЙ ИНТЕРФЕЙС

ELCUT является открытой системой, позволяющей дописывать недостающую функциональность и интегрировать его в состав более крупных комплексов и технологических цепочек [3].

Наряду с интерактивным режимом взаимодействия, ко всем функциональным возможностям ELCUT можно получить доступ из программы пользователя. Комплекс программных средств, документации и примеров для программного доступа к ELCUT называется *технология ActiveField*.

ActiveField основан на технологии межпрограммного взаимодействия COM. Многие прикладные пакеты (AutoCAD, SolidWorks, Matlab, Excel, Word и пр.), а также большинство современных языков программирования совместимы с COM, и могут взаимодействовать с ELCUT программным путем.

Пользователи ELCUT, используя технологию ActiveField, расширяют функциональность ELCUT не только для вывода результатов и автоматизации расчетов, но даже в плане физической постановки задачи, сопрягая между собой процессы из разных областей физики. Так, например, на сайте программы [1] можно ознакомиться с работами наших пользователей в области индукционного нагрева стальных заготовок и электропрогрева бетона при зимней укладке.

Пример решения задачи

В качестве иллюстрации приведем пример практической задачи, разобранной на сайте [1] программы ELCUT - Фундамент мелкого заложения. Статьи и файлы задачи можно свободно загрузить с сайта и просмотреть при помощи бесплатной Студенческой версии ELCUT.

Рассматривается малозаглубленный фундамент малоэтажного дома, конструкция которого в ряде случаев позволяет снизить расход материалов и стоимость строительства. Однако, в некоторых случаях приходится предпринимать специальные меры для теплоизоляции такого фундамента. Один из приемов – установка под фундамент пенополистирольной теплоизолирующей плиты.

Эскиз расчетной области задачи представлен на рис. 6.

Задача состоит в оценке теплового сопротивления двух конструкций фундамента: с теплоизолирующей плитой и без нее.

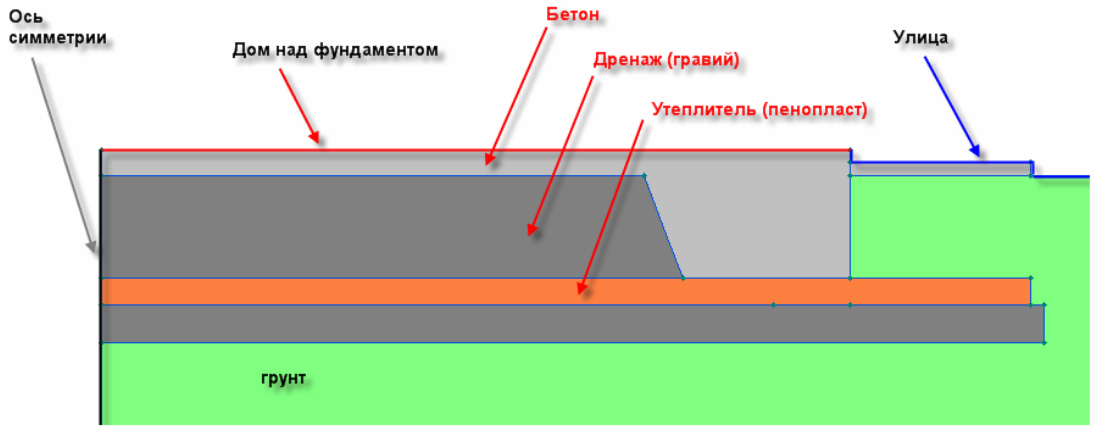


Рис. 6. Эскиз расчетной области в задаче теплоизоляции фундамента мелкого заложения

Задача симметрична относительно вертикальной плоскости, поэтому рассмотрим только правую половину.

Структура состоит из нескольких материалов (грунт, дренаж, бетон, полистирол) и граничных условий двух типов: заданная температура на границе («Дом»: +20 °C, «Улица»: -20 °C) и естественное граничное условие нулевого нормального потока на оси симметрии задачи (слева).

Поскольку ELCUT не позволяет решать открытые задачи, мы искусственно ограничим расчетную область снизу и справа на расстоянии, в несколько раз превышающем размеры фундамента.

Тепловое сопротивление рассчитывается как отношение разности температур к тепловому потоку. Разность температур в задаче задана граничными условиями (температура внутри помещения T_0=+20 °C, наружная T_1=-20 °C). Тепловой поток через поверхность, представленную контуром L, представляет собой интеграл по контуру L вида:

$$\Phi = \int_L (-\lambda \cdot grad(T)) \cdot dl \,. \qquad (4)$$

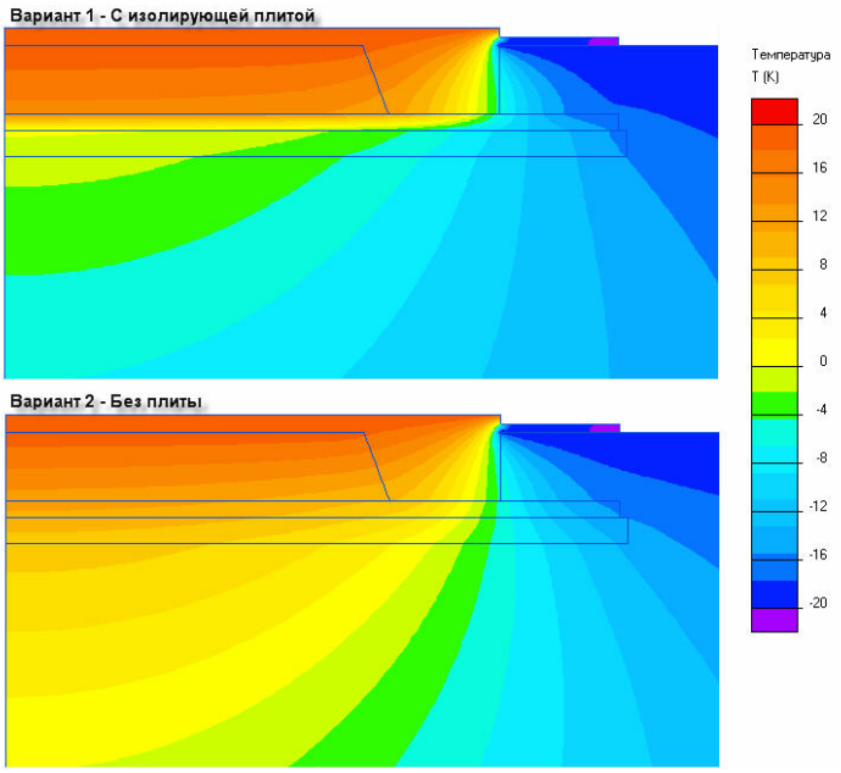


Рис. 7 Картина температурного поля в фундаменте (2 варианта)

Проведем контур интегрирования, охватывающий целиком конструкцию фундамента и воспользуемся полевым калькулятором ELCUT для вычисления значения теплового потока:

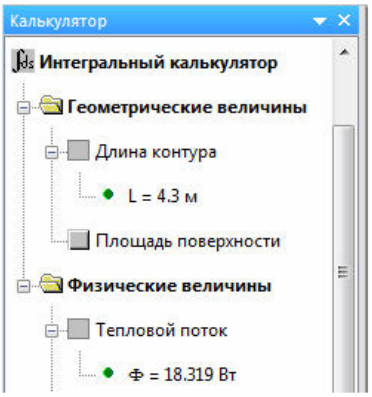


Рис. 8. Интегральный калькулятор ELCUT

Интегральный калькулятор показывает значение теплового потока на 1 метр длины фундамента в направлении оси Z (перпендикулярно плоскости модели).

Сравнение значений теплового потока в двух вариантах задачи (с изолирующей плитой и без нее) показывает, что наличие плиты сокращает потери тепла через фундамент на 10 %.

Заключение

Программа ELCUT представляет собой зрелый программный продукт для моделирования полей разной физической природы в двумерной постановке методом конечных элементов. Существуя на рынке более 20 лет, он завоевал признание сотен пользователей в России, Америке, Европе, Азии и Австралии.

Уникальной особенностью ELCUT является его направленность на инженеров и исследователей, которые не считают полевое моделирование своей основной специальностью. ELCUT также отлично подходит в качестве первого конечно-элементного пакета для аудиторного [4] и самостоятельного обучения. Накоплен большой опыт применения ELCUT в учебном процессе по разным дисциплинам в ведущих ВУЗах России. Не последнюю роль играет также интерфейс программы и документации к ней на русском языке и возможность получить квалифицированная поддержку в инженерной службе компании ТОР.

Хотя основные усилия разработчиков пакеты сосредоточены на его электромагнитной части, ELCUT с успехом используется для расчета температурных полей [6], несмотря на то, что в этом секторе рынка имеется множество серьезных конкурентов.

Знакомство с ELCUT лучше всего начинать с загрузки бесплатной Студенческой версии и просмотра большой коллекции примеров. На сайте представлены также десятки статей, обобщающих опыт пользователей и множество видеоматериалов учебного, и обзорного характера.

Литература

1. Официальный сайт программы ELCUT www.elcut.ru.

2. ELCUT Моделирование полей методом конечных элементов. Версия 5.7. Руководство пользователя.- Производственный кооператив ТОР, Санкт-Петербург, 2009. 339с.

3. С.Д. Дубицкий ELCUT 5.1 – платформа разработки приложений анализа полей. – Exponenta Pro. . Математика в приложениях №1(5), 2004, стр.20-26.

4. James R. Claycomb Applied Electromagnetics Using QuickField™ & MATLAB. – Infinity Sceince Press, 2008.- ISBN: 978-0763777517, 400 pages.

5. С.Д. Дубицкий ELCUT – конечно-элементный анализ низкочастотного электромагнитного поля. EDA Express *Журнал о технологиях проектирования и производства электронных устройств*, М., ОАО Родник Софт, № 12, 2005., стр. 24-29.

6. Ерохин С.Н., Ляшков В.И Исследование теплопроводности рабочего органа адсорбционного аппарата. – в сб. "Теплофизические измерения при контроле и управлении качеством": Сб. мат. 5-й международной теплофизической школы. – Тамбов, 2004. –Том 2. - С. 26 –28.

УДК 532.61;2917.35;31.15;25

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Афаунова Л. Х., Кегадуева З. А., Алчагирова Л. Г., Алчагиров Б. Б., Архестов Р. Х.

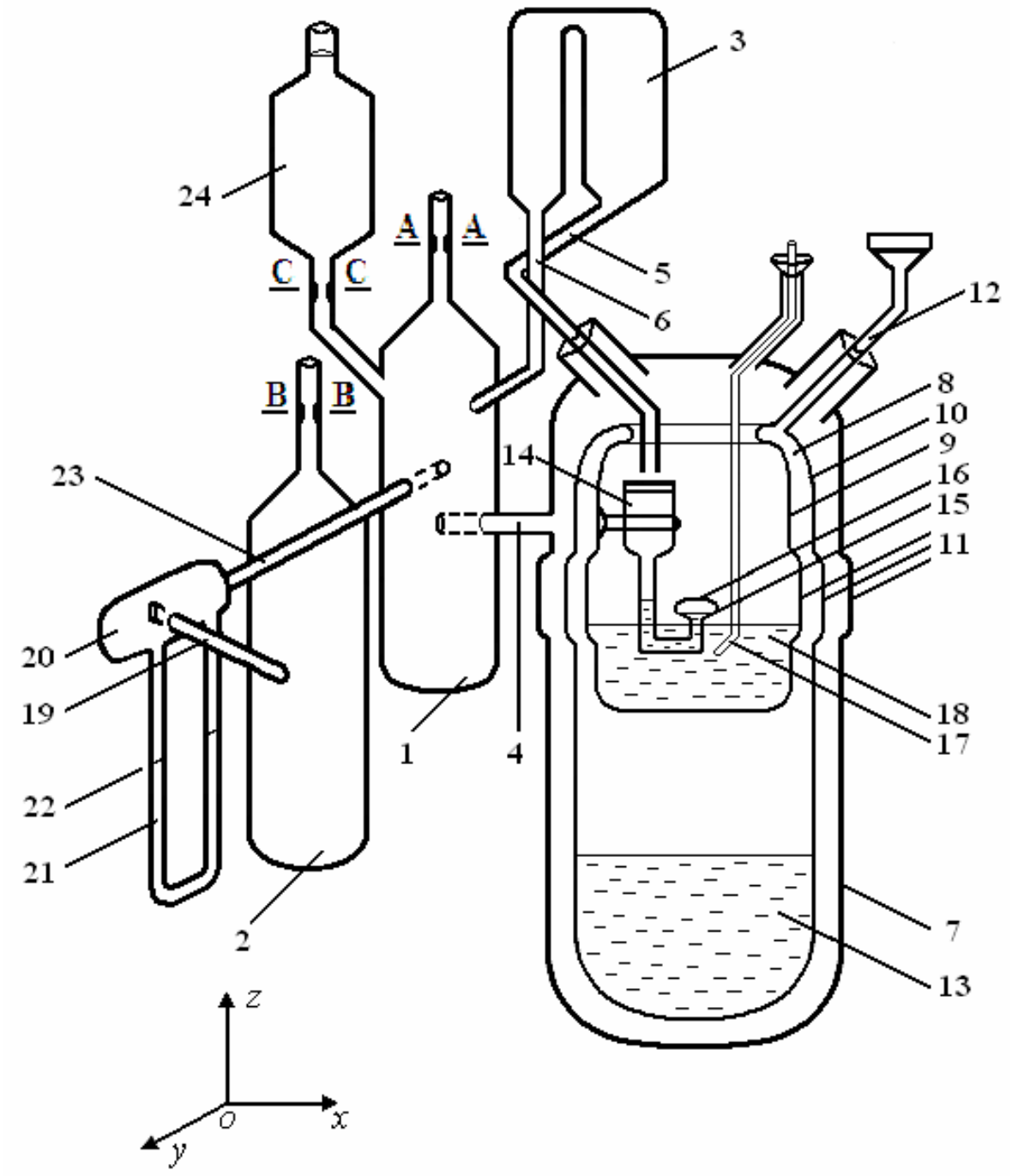
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Россия, г. Нальчик

К настоящему времени обнаружены многокомпонентные металлические сплавы с рекордно низкими температурами плавления, например, эвтектический состав системы Na-K-Cs (-78^0C) и др. [1-3] Поэтому актуальной задачей остается создание приборов и устройств для надежного определения поверхностных свойств жидких расплавов в условиях низкотемпературных экспериментов, обеспечивающих хорошее термостатирование исследуемых образцов при криогенных температурах [4]. Нами разработана конструкция прибора, позволяющая решать данную проблему.

Прибор схематически показан на рис. и состоит из двух основных узлов, первый из которых используется для заправки прибора чистыми металлами-компонентами А и Б и приготовления исследуемых образцов – сплавов. Он состоит из камер 1 и 2, которые предназначены для размещения в них исходных компонентов А и Б, а также дозирующего двухкамерного узла 3. Заметим, что камеры 1 и 2 расположены вдоль оси OY перпендикулярно плоскости листа, а камера 1 и измерительный узел - в плоскости OXZ, т.е. в плоскости чертежа.

Второй узел, вакуумно-плотно сообщающийся с первым трубками 4, 5 и 6, представляет собой измерительный отсек. Он состоит из внешней камеры (корпуса) 7 с установленным внутри нее стаканом – холодильником 8 с двойными стенками 9 и 10, снабженные шестью смотровыми окошками 11 для освещения и фотографирования профиля капли. Свободный зазор между стенками стакана 9 и 10 сообщается с внешним пространством через трубку 12 и предназначен для заполнения хладагентом 13 через воронку, которой заканчивается верхний конец трубки 12. К внутренней стенке стакана 8 прикреплена цилиндрическая воронка 14, сообщающаяся с чашкой-подложкой 15 для приема расплавов из камеры 1 первого узла и формирования большой капли 16 в чашке-подложке. Вблизи последней расположен нижний запаянный кончик тонкостенной стеклянной трубки 17, погруженный в исследуемый расплав и предназначенной для размещения в ней одного из спаев дифференциальной термопары. Таким образом, рабочий спай термопары погружен в исследуемый расплав 18 в непосредственной близости от подложки с каплей 16. Надежность термостатирования образца (капли расплава) достигается наличием значительного количества самого исследуемого теплопроводящего расплава 18 на дне стакана 8 - измерительного отсека (т.е. использованием избытка самого исследуемого расплава в качестве термостатирующей жидкости), близостью расположения подложки с каплей над поверхностью расплава, а также созданием адиабатических условий в измерительной камере. Внешние стенки 10 камеры 8 на 2-3 см отделены сверхвысоковакуумным промежутком от внутренней поверхности корпуса 7 прибора.

Прибор работает следующим образом. После изготовления прибора и его проверки на герметичность производится заправка металлами-компонентами А и Б через бункеры (не показаны на рис), напаиваемые сверху на баллоны 1 и 2. После термовакуумной обработки прибора и металлов А и Б последние переводятся в баллоны 1 и 2. Затем бункеры отпаиваются по линиям А-А и В-В, а сам прибор закрепляется на вращающейся рамке и устанавливается внутрь воздушного термостата.



Прибор для определения поверхностного натяжения жидкометаллических растворов в области низких температур. Обозначения в тексте

Для измерения ПН чистого компонента прибор поворачивается в плоскости листа по ходу стрелки часов на угол, несколько превышающий 90^0. При этом жидкий металл из емкости 1 по трубке 6 поступает в дозирующее устройство 3, правый отсек которого до изготовления прибора калиброван по объему. При возвращении прибора в исходное положение часть жидкого металла, объем которой равен объему правой части дозирующего устройства, по трубке 5 переводится в измерительный узел, а излишек жидкого металла возвращается из левой части дозирующего узла 3 обратно в камеру 1. Таким образом, во всех случаях в измерительный отсек поступает жидкий металл или сплав строго дозированного постоянного объема, что обеспечивает неизменность положения уровня расплава в измерительном отсеке и, следовательно, постоянство глубины погружения чашки-

подложки с каплей и конца спая термопары в термостатирующий расплав 18. Жидкий металл, поступающий в измерительный отсек, из кончика трубки 5 выкапывается в приемную цилиндрическую воронку 14, и далее поступает в чашку-подложку 15. В результате расплав стекает через чашку-подложку и заливает дно стакана-холодильника. Последняя порция поступившего в измерительный отсек расплава остается в чашке-подложке в виде большой капли 16. Для определения поверхностного натяжения при комнатной температуре производится юстировка и фотографирование профиля капли через систему плоских окошек 11.

Для измерения температурной зависимости ПН в области низких температур через трубку 12 подается хладагент 13, который заполняет пространство между стенками двойного стакана 8. В зависимости от положения уровня жидкого хладагента в нижней части стакана 8, через некоторое время внутри стакана с двойными стенками (измерительный отсек) устанавливается определенная постоянная температура и термодинамическое равновесие поверхности исследуемого расплава с собственным насыщенным паром. После двадцатиминутной выдержки образца при постоянной температуре внутри измерительного отсека, фиксируемой термопарой, производится измерение ПН (фотографированием капли). По мере самопроизвольного испарения хладагента, уровень последнего будет понижаться, а вместе с ним - и температура исследуемого расплава. Таким образом, температурный диапазон измерений ПН определяется конкретно используемым хладагентом, т.е. от температуры его испарения $T_{исп}$ (хладагент вначале полностью заполняет пространство между двойными стенками стакана-холодильника 8) до комнатной температуры (т. е. до момента полного испарения хладагента). Обычно время испарения жидкого азота с момента заливки в прибор и его полного испарения составляет около десяти часов. Это позволяет считать, что измерения температурной зависимости ПН с использованием описываемого прибора действительно производятся в условиях термодинамического равновесия - одного из важнейших условий проведения подобных экспериментов.

После окончания измерений температурной зависимости ПН $\sigma(T)$, вращением прибора в плоскости OXZ против хода стрелки часов на угол около 180^o, исследуемый расплав переводится из измерительного отсека в пространство между стенками корпуса 7 и наружной поверхностью 10 стакана 8. При возвращении прибора в исходное вертикальное положение, жидкий металл из измерительного отсека через трубку 4 переливается обратно в емкость 1. В случае необходимости (например, для набора статистики в согласии с планом эксперимента) повторные измерения можно произвести сколько угодно раз, как это было описано выше.

Для измерения концентрационной и температурной зависимостей ПН необходимо приготовить сплав. С этой целью вращением прибора вокруг оси OX (в плоскости, перпендикулярной чертежу), на угол около 60^o из резервуара 2 отливается небольшая часть второго компонента (металла-добавки) через трубку 19 в баллончик 20. При возвращении прибора в исходное положение отлитая часть металла-добавки из 20 стекает вниз в U-образную калиброванную по объему трубку 21. Затем с помощью катетометра определяются высоты столбов металлов в U-образной трубке относительно меток 22. Последние предварительно, до изготовления прибора, наносятся при градуировке U-образной трубки. Таким образом, с высокой точностью определяется масса металла-добавки отлитой из баллона 2 части металла-компонента Б. Для образования сплава наклоном прибора вокруг оси OX «за плоскость» чертежа на угол около 90^o жидкий расплав с известной массой из дозатора 21 по трубке 23 переводится в емкость 1. Смешиваясь с первым компонентом А, находящимся в емкости 1, образуется первый сплав, гомогенизация которого достигается легкими покачиваниями прибора и температурной выдержкой. Измерения ПН производятся так же, как было описано выше для чистого компонента А.

Для измерения концентрационной зависимости теплофизических свойств бинарной системы А-Б готовятся сплавы последующих составов до тех пор, пока не будет полностью израсходован металл-добавка Б в баллоне 2. После окончательного завершения из-

мерений жидкий сплав конечного состава, накопившийся в баллоне 1, вращением прибора вокруг оси ОУ против хода стрелки часов на угол около 100^{o} переводится в ампулу 24, конец которой вакуумно плотно перекрыт тонкостенной стеклянной сферой. Затем ампула 24 отпаивается от прибора по линии С-С для последующих анализов или хранения.

Настоящий прибор опробован для измерения поверхностного натяжения околоэвтектического сплава натрий-калий-цезий в температурной области от 60 К до 400 К. Результаты испытаний продемонстрировали достаточную надежность и точность данных, получаемых с использованием данного прибора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МОН КБР по Проекту № 09-08-96531 «р_а_юг»

Литература

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
2. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ. – 1991. - № 3, 4 (89,90). – 180 с.
3. Сулим Е.В. Повышение безопасности применения щелочных металлов в ядерных энергетических установках. Автореф. на соискание уч. степ. канд. технич. наук / Обнинск. 2010. –18 с.
4. Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник: М.: Машиностроение, 1982. – 483 с.

УДК 621.564

АНАЛИЗАТОР ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХОЛОДИЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Байдак Ю. В.

Одесская государственная академия холода
Украина, г. Одесса

Начиная с 1992 года, Европейским союзом ведутся работы по усовершенствованию закона, который позволит классифицировать бытовую холодильную технику по критерию энергетической эффективности. Таким критерием может быть удельный электрический холодильный коэффициент - ε. Это отношение количества тепла Q_0, извлечённого из рабочего объёма холодильного аппарата и отведенного в окружающую среду за некоторый промежуток времени τ к потреблённой двигателем компрессора за это же время электрической мощности P_1. Измерительные приборы, предназначенные для реализации существующих методик определения теоретически обоснованного критерия, не позволяют осуществить его прямое измерение. Причина состоит в том, что эти методики ориентированы на установку в герметичной холодильной машине датчиков давления на участках нагнетания и всасывания холодильного агента. Для построения реального термодинамического цикла Карно исследуемой холодильной машин, этим методикам дополнительно необходима марка используемого хладона. Пригодные в лабораторных условиях, такие методики и измерительные приборы непригодны для их использования по месту массовой работы холодильных аппаратов - в сфере обслуживания и у потребителей. По причине этого, Европейский союз проводит определение энергетической эффективности холодильников от производителя, и с 1993 года указывает её потребителю латинскими буквами от A до G в зависимости от потребляемого ими количества электрической энергии, а с середины 2003 года - символами A^{+} или A^{++}. Такая оценка для нового холодильного аппарата не учитывает, что в условиях продолжительной эксплуатации холодильной машины, происходит необратимый процесс изнашивания узлов компрессора и, как следствие, снижается его производительность, а с нею холодильный коэффициент и энергетическая эффективность холодильника в целом. Периодическая диагностика холодильного коэффициента позволит своевременно выявить и исключить из эксплуатации те холодильники, энергетическая эффективность которых окажется ниже экономически обоснованного значения. Поэтому разработка методики косвенного определения холодильного коэффициента и измерительного прибора пригодного для его оценки по месту эксплуатации аппаратов охлаждения - актуальная задача. Так, на Международной конференции Compressors 2009 в тематическом направлении «Инспекция и диагностика» впервые начала работу секция «Электронная документация, мониторинг, энергетическая эффективность, техническая диагностика и прогнозирование», которую возглавил К. Берглов (Швеция). По мнению научного комитета конференции, наибольшее внимание участников привлекли доклады, в которых рассмотрены вопросы измерения и оценки энергопотребления холодильных аппаратов, а именно работы К. Берглова (Швеция) «Энергетический тестер» и П. Томлейна (Словакия) «Инспекция и диагностика на основе F - законодательства».

Анализ топологии бытового холодильного аппарата показывает, что исходными величинами для диагностики его энергетической эффективности должны быть приняты активная мощность, потребляемая двигателем компрессора, и значения температуры в морозильном и холодильном шкафах. Их измерения не требуют разгерметизации холодильной машины, выполнимы по месту эксплуатации аппаратов охлаждения, а разность

температур служит косвенной мерой количества тепла, то есть эквивалентом теплового потока.

На рис. 1 приведены временные зависимости температур: на поверхности испарителя в точке интенсивного испарения хладона - t_1, в реперной (характерной) точке объёма морозильного шкафа - t_2 и в середине объёма холодильного шкафа - $t_{об.}$, которые соответствуют одному циклу работы холодильной машины в установившемся режиме.

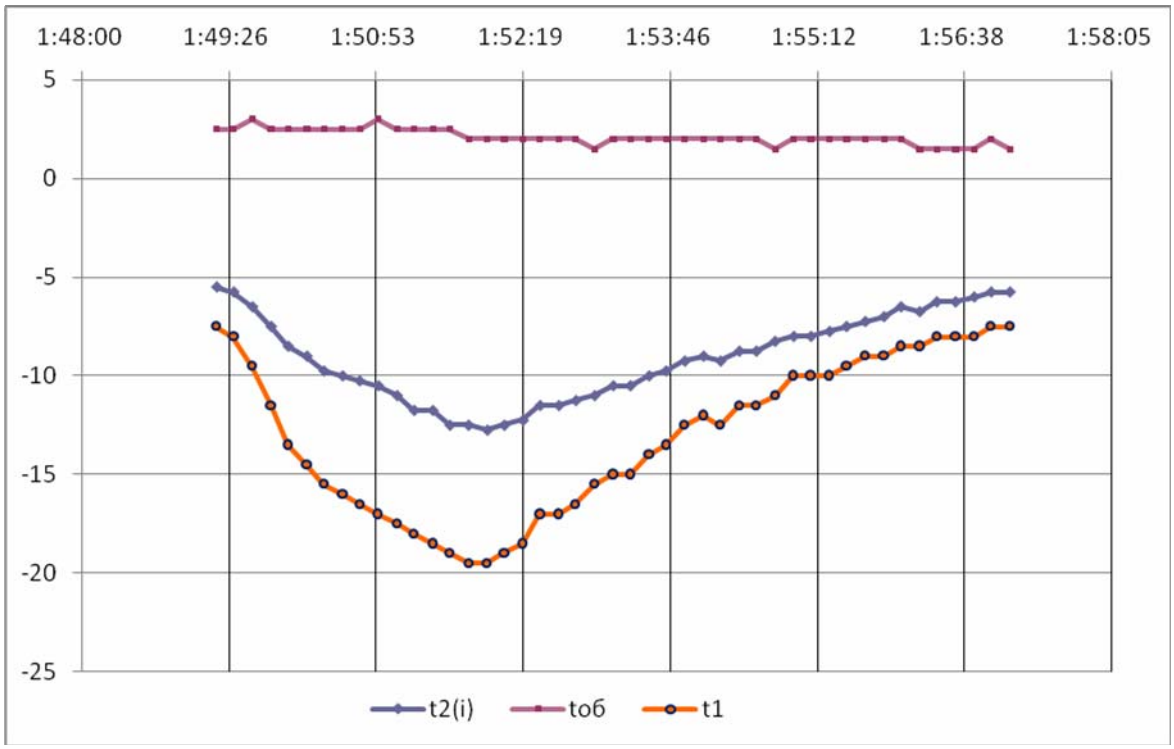


Рис. 1. Временные зависимости температур в шкафах холодильника

Известно, что выражение температуры, записанное как решение уравнения теплового баланса составленного для реперной точки внутреннего объема испарителя, имеет вид экспоненты

$$t = t_2 e^{-\frac{\tau}{T_p}} + t_1\left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_p}}\right),$$

в которой: T_p - постоянная времени участка цикла охлаждения испарителя при работе компрессора; τ - реальное время; t_2 - температура t внутри шкафа испарителя к моменту начала цикла охлаждения.

Проинтегрировав исходное уравнение по времени, получим линейную зависимость изменения температуры $t = f\left(\frac{dt}{d\tau}\right)$ в морозильном шкафу в функции скорости её изменения, т.е.

$$t = t_1 - T_p \frac{dt}{d\tau}.$$

Из уравнения находим постоянную времени для участка цикла охлаждения испарителя с работающим компрессором

$$T_p = \frac{t_1 - t}{dt} d\tau,$$

или численно

$$T_p = \frac{t_1 - t_2}{\Delta t_2} \tau_p,$$

где t_2, t_1 - температуры в реперной точке морозильного шкафа и на поверхности испарителя в точке интенсивного испарения хладона в момент выключения двигателя компрессора, соответственно; τ_p - время охлаждения морозильного шкафа при работающем двигателе компрессора.

Аналогично, выражение постоянной времени охлаждения морозильного шкафа, на промежутке времени с выключенным двигателем компрессора - $\tau_н$, равно

$$T_н = \frac{t_{об.} - t_2}{\Delta t_2} \tau_н,$$

в котором t_2, $t_{об.}$ - температуры в реперной точке морозильного шкафа и внутри объёма холодильного шкафа на момент следующего включения двигателя компрессора, соответственно.

По виду выражений постоянных времени охлаждения морозильного шкафа можно утверждать, что для их определения анализатору достаточно иметь только три датчика температуры.

Для косвенного определения мощности теплового потока извлеченного из шкафов холодильного аппарата и расчёта энергетической эффективности холодильного аппарата можно использовать разработанное устройство - анализатор, электрическая схема которого приведена на рис.2. Для прямого измерения мощности, потребленной двигателем ком-

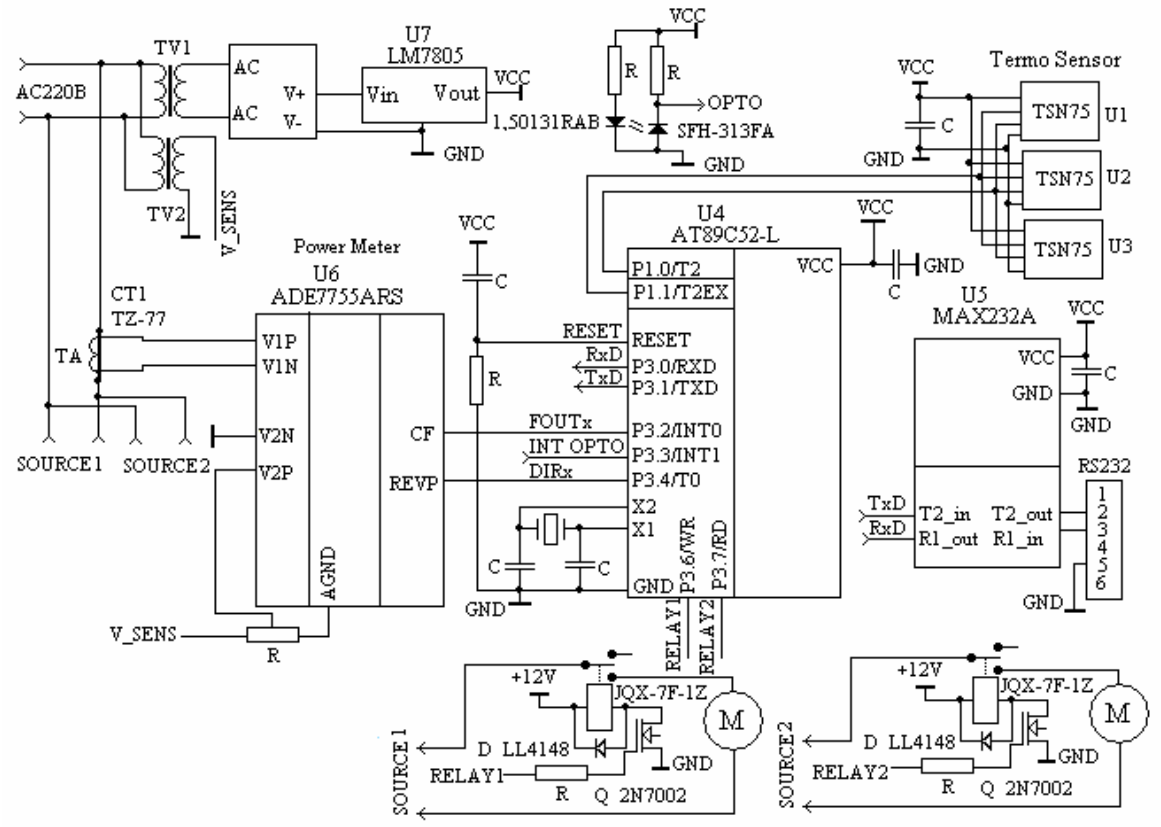


Рис. 2. Электрическая схема устройства – анализатора энергетической эффективности холодильного аппарата

прессора за время одного цикла роботы холодильной машины, в нём использован микроконтроллер ADE 7755 ARS.

В состав анализатора входят три цифровых программируемых датчика температуры типа TSN-75, программируемый микроконтроллер AT 89S52 с двумя маломощными ключами, выполненными на базе транзисторов 2N7002, которые нагружены на катушки промежуточных электромагнитных реле JQX-7F-1Z. Мощность промежуточных реле достаточна для включения двигателя привода компрессора холодильной машины и вентилятора принудительного охлаждения в шкафах холодильного аппарата. Электронная оптическая пара, датчик 1.50131RAB и приёмник SFN-313FA, предназначена для учёта влияния теплопритока в шкафы холодильного аппарата при открытии его дверей. Комбинированный порт RS232 и драйвер MAX202E обеспечивают передачу данных исследований аппарата для последующих аналитических расчетов, выполняемых в бесплатно распространяемой в приложениях к компьютеру - среде EXCEL.EXE.

В авторской программе, составленной для расчета мощности извлечённого теплового потока, написанной на языке программирования Visual Basic Application, предусмотрен предварительный ввод четырёх значений, а именно: удельной теплопроводности металла испарителя - *c*; толщины металлической пластины штампованного коробчатого испарителя - *h*; удельного веса металла испарителя - γ и площади его поверхности охлаждения - *F,* которые несложно определить для холодильника визуально и прямыми измерениями.

В прописанной программе, к моменту запуска итерационного процесса мониторинга энергетической эффективности *(i=1)* холодильного аппарата, которому должно соответствовать включение двигателя компрессора, фиксируются и сберегаются начальные значения трёх температур – $t_1(1)$, $t_2(1)$, $t_{об.}(1)$, а также количество теплового потока $Q_p(1)= 0$. Значения этих же величин фиксируются и в процессе работы холодильной машины с выключенным двигателем компрессора, то есть $t_1(1)$, $t_2(1)$, $t_{об.}(1)$, $Q_н(1)=0$. Процедура мониторинга холодильного коэффициента - на протяжении цикла работы холодильной машины, осуществляется через равные промежутки времени $\Delta\tau = \Delta\tau_p = \Delta\tau_н$. При этом, отдельно с работающим и неработающим двигателем холодильной машины, численно формируются массивы значений усреднённых значений величин температур

$$\Delta t_2(i) = \frac{|t_2(i)| + |t_2(i-1)|}{2}, \qquad \Delta t_1(i) = \frac{|t_1(i)| + |t_1(i-1)|}{2}, \qquad \Delta t_{об.}(i) = \frac{|t_{об.}(i)| + t_{об.}(i-1)}{2}$$

и эквивалентов теплового потока на каждом промежутке времени

$$Q_p(i) = \frac{\Delta\tau}{3600}\left[\Delta t_1(i) + \Delta t_2(i)\right] + Q_p(i-1), \qquad Q_н(i) = \frac{\Delta\tau}{3600}\left[\Delta t_{об.}(i) + \Delta t_2(i)\right] + Q_н(i-1),$$

где номер итерации принимает значения $\frac{\tau}{\Delta\tau} \geq i \geq 2$. После завершения промежутков времени работы холодильной машины с работающим и неработающим двигателем компрессора численно рассчитываются постоянные времени переходных процессов изменения температуры

$$T_p = \frac{|t_{баз.}(i) - t_2(i)|}{|t_2(i) - t_2(1)|}\Delta\tau \cdot (i-1), \qquad T_н = \frac{|t_{об.}(i) - t_2(i)|}{|t_2(i) - t_2(1)|}\Delta\tau \cdot (i-j),$$

соответствующие им коэффициенты теплоотдачи из воздуха внутрь испарителя

$$\kappa_p = \frac{ch\gamma}{2 \cdot T_p}, \qquad \kappa_н = \frac{ch\gamma}{2 \cdot T_н},$$

и полный тепловой поток, извлечённый из холодильных шкафов в окружающую среду

$$Q_0 = \kappa_p F \cdot Q_p(i) + k_н F Q_н(i).$$

Интегральное значение активной мощности P_1, потреблённой двигателем компрессора за время цикла τ работы холодильной машины, поступает от счетчика электрической энергии ADE 7755 ARS непосредственно в конец процедуры мониторинга. Показатель

энергетической эффективности холодильного аппарата в конце процедуры анализа определяется выражением вида

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{P_1}.$$

Анализатор работает следующим образом. До начала поверки один датчик температуры временно приклеивают к поверхности испарителя на участке испарения хладона. Два других датчика температуры подвешивают в середине объёмов холодильного и морозильного шкафов, как показано на рис. 3. Комбинированный порт RS232 присоединяется порту входа ПЭВМ, работающей в среде программирования EXCEL.EXE, в которую должна быть имплантирована соответствующая программа, управляющая испытаниями

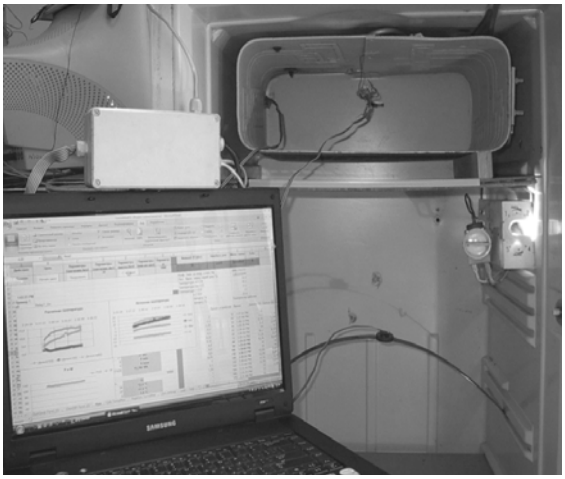


Рис. 3. Общий вид экспериментальной установки

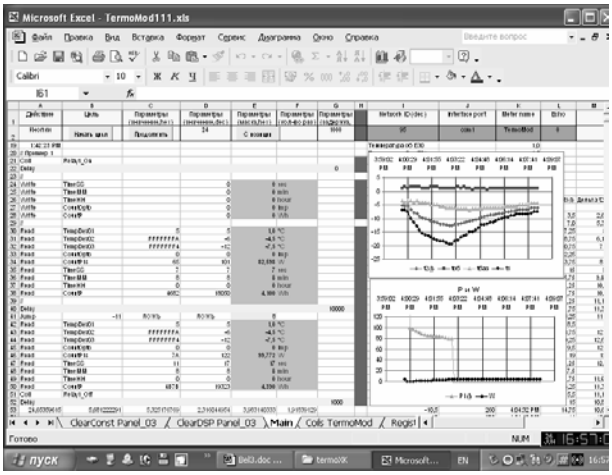


Рис. 4. Результаты визуализации работы анализатора на рабочем столе ПЭВМ

и расчетами энергетических показателей.

После включения анализатора в однофазную сеть питания её напряжение поступает к электрическому двигателю привода компрессора холодильной машины и вентилятора принудительного охлаждения, а также в маломощный блок питания постоянным током всех звеньев устройства на уровне напряжений ± 5 В и ± 12 В. Одновременно с включением двигателя запускается программа мониторинга температур, потребляемой электроэнергии, их отсчёт и передача на рабочий стол ПЭВМ. Холодильная машина начинает отрабатывать расхождение температур в неустановившемся режиме, но анализ её энергетической эффективности начинается автоматически с момента выхода в установившийся режим работы. Признаком установившегося режима работы служит абсолютная разница продолжительности частных циклов работы компрессора, которая по заданию оператора не должна превышать ± 5 %. Данное условие контролируется программой, но может быть снято в ручном режиме. Тестирование холодильного аппарата начинается в момент включения двигателя привода компрессора на одном участке рабочего цикла и заканчивается в момент его последующего включения. По окончании тестирования на протяжении одного цикла работы компрессора программное обеспечение выдает контрольный протокол и визуализирует результаты на рабочем столе компьютера.

Апробация анализатора энергетической эффективности холодильной машины на основе использования авторской методики, показала его высокую надёжность, простоту в применении по месту установки холодильного аппарата. Все процедуры при проведении исследований, за исключением установки датчиков температуры, автоматизированы, что исключает возможность возникновения ошибки и субъективной оценки проверяющей стороны.

Список использованной литературы

1. Постанова Кабінету Міністрів України № 787 від 3 вересня 2008 року. Про затвердження Технічного регламенту максимально дозволеного споживання електроенергії холодильними приладами.

2. Якобсон В. Б. Малые холодильные машины. Изд. Пищевая промышленность. 1977. с. 312 - 336.

3. Гейер Г. В., Красовский И. Н., Афанасенко В. И. Измерительно-вычислительная система для исследований холодильной техники // Прогрессивная техника и технология машиностроения. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. 12 - 15 сентября 1995 г. - Донецк: ДонГТУ, 1995.-с.338.

4. ДСТУ 2295–93. Прилади холодильні електричні побутові. Загальні технічні умови. ДСТУ 3023–95. Прилади холодильні побутові. Експлуатаційні характеристики та методи випробувань.

5. Ю. В. Байдак, П. Г. Пушкарєв. Енергетична досконалість побутових холодильних приладів і метод її оцінювання //Холодильна техніка і технологія. – 2010. – №123 (1) – с.11 - 18.

6. Ю. В. Байдак. Методика напрямого визначення питомої електричної холодильної продуктивності малопотужного холодильного апарату //Холодильна техніка і технологія. – 2010. – №125 (3). – с.04 - 11.

7. Ю. В. Байдак, В. Ю. Байдак. Измерительный комплекс виртуального мониторинга температуры //Холодильна техніка і технологія. – 2006. – №4 (102). – с.85-89.

8. Ю. В. Байдак, В. Ю. Байдак. Устройство виртуального мониторинга енергопотребления //Холодильна техніка і технологія. – 2006. – №101 (3). – с.93 - 98.

УДК 536.24;681.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ КАЛОРИМЕТРОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Баранов И. В., Ивашко (Михеева) Е. Ю., Ткаченко (Ушакова) О. К.

Санкт-Петербургский университет низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

Известный теплофизик Г.М. Кондратьев, разработавший в середине прошлого века теорию регулярного теплового режима, удачно использовал ее для создания методов определения теплофизических свойств веществ. Разработанные им и его учениками приборы оказались простыми в эксплуатации, поэтому получили широкое распространение. Среди них особую известность приобрели три группы приборов: *акалориметры, микрокалориметры* и *бикалориметры* [1, 3].

Вниманию читателя предлагается четвертая группа калориметров регулярного режима. Входящие в нее калориметры позволяют в одном опыте и на одном образце определять все три теплофизические характеристики образца. Их удалось реализовать, благодаря последним достижениям в области электрических измерений и электронно-вычислительной техники. Калориметры этой группы сокращенно названы нами *регулярными калориметрами с нагревателем*.

Ниже будут рассмотрены три варианта калориметров с нагревателем. Все калориметры работают в одинаковом тепловом режиме и общие приемы обработки опыта. Рабочей стадией опыта в них является стадия регулярного разогрева ядра и образца в изотермической среде под воздействием нагревателя постоянной мощности, вмонтированного в ядро.

1. *Плоский симметричный калориметр*. Тепловая модель ячейки калориметра показана на рис. 1.

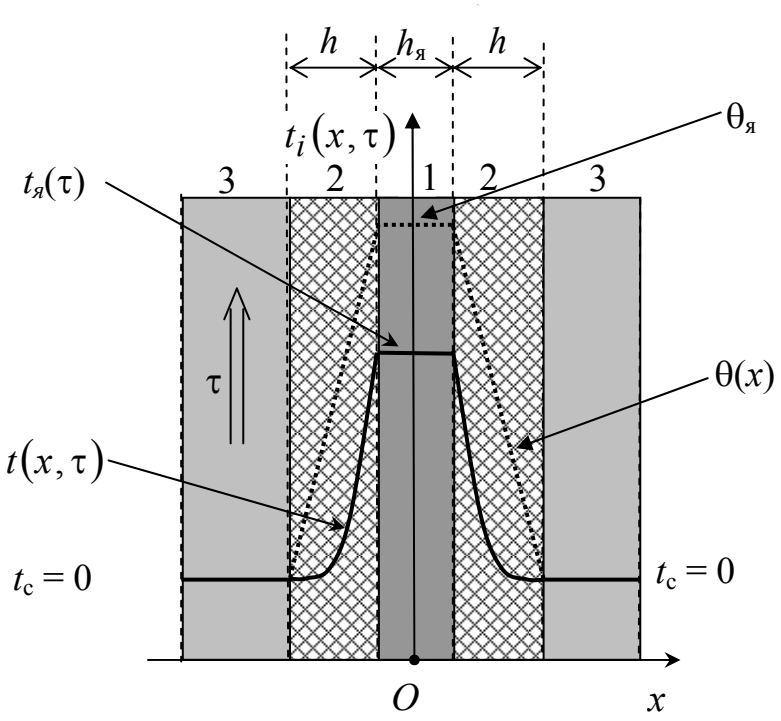


Рис. 1. Тепловая модель ячейки симметричного калориметра.

Ячейка калориметра состоит из тонкой металлической пластины (ядра) 1 толщиной $h_я$ с вмонтированным в нее электрическим нагревателем. К ядру с обеих сторон плотно прижаты две однородные теплоизоляционные пластины (образцы) 2 толщиной h каждая, изготовленные из исследуемого материала. Предполагается, что теплоемкость C образцов в несколько раз превышает теплоемкость $C_я$ ядра с нагревателем. Ячейка помещена в массивный металлический блок 3 с теплоемкостью $C_{бл} > 50\ C$, играющий роль изотермической среды, которая обеспечивает интенсивное охлаждение образцов, с тепловой активностью Bi > 50, сохраняя в опыте постоянную температуру (принимаем условно, что $t_c = 0$).

Опыт начинается, когда внутри металлического ядра начинает действовать электронагреватель с постоянной мощностью W. С течением времени τ внутри ячейки устанавливается регулярный тепловой режим, при котором температурное поле пластин и ядра $t(x,\tau)$ экспоненциально стремится к неравновесному стационарному состоянию $\theta(x)$. В опыте непосредственно, с постоянным "шагом" по времени τ, регистрируется температура ядра $t_я(\tau)$.

На протяжении всего опыта температурное поле $t(x,\tau)$ теплоизоляционной пластины подчиняется уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial t^2}{\partial x^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial t}{\partial \tau}. \qquad (1)$$

Его решение при идеальном тепловом контакте пластин с ядром и средой должно удовлетворять краевым условиям (начало отсчета координаты x совмещаем с наружной гранью одной из пластин и учитываем симметрию ячейки)

$$t(0,\tau) = 0, \quad -\lambda S\frac{\partial t(h,\tau)}{\partial x} = \frac{1}{2}W - \frac{1}{2}C_я\frac{\partial t(h,\tau)}{\partial \tau}, \qquad (2)$$

где S – площадь исследуемой пластины (совпадает с площадью ядра); $C_я$ – полная теплоемкость ядра с нагревателем, $C_я = c_я\rho_я h_я S$; $h_я$ – толщина пластины-ядра.

В процессе разогрева ячейка стремится к стационарному тепловому состоянию, с линейным температурным полем в исследуемых пластинах. При $\tau\to\infty$ из (1), (2) вытекает формула для теплопроводности исследуемых пластин

$$\lambda = \frac{h}{2S}\frac{W}{\theta_я}, \qquad (3)$$

где $\theta_я$ – стационарный перегрев ядра относительно внешней среды 3.

На регулярной стадии разогрева ячейки нестационарная составляющая температурного поля пластин $\vartheta(x,\tau) = \theta(x) - t(x,\tau)$ становится экспоненциальной функцией вида

$$\vartheta(x,\tau) = A\sin(p\,x/h)\exp(-m\tau), \qquad (4)$$

где m – темп регулярного нагрева пластин и ядра, $с^{-1}$; p – параметр, характеризующий нелинейность функции $\vartheta(x,\tau)$ в пластине; A – постоянный коэффициент, косвенно отражающий начальное тепловое состояние ячейки.

Согласно (1), (2), функция (4) должна удовлетворять трем условиям

$$\Psi(p) \equiv \frac{p}{\mathrm{tg}\,p} = \frac{h}{\lambda}\frac{C_я}{2S}m; \qquad m = a\frac{p^2}{h^2}. \qquad f(p) \equiv p\ \mathrm{tg}p = C/C_я. \qquad (5)$$

Функции $\Psi(p) \equiv p/\mathrm{tg}\ p$ и $f(p) \equiv p\ \mathrm{tg}p$ табулированы, поэтому первое условие в (5) удается использовать для определения промежуточного параметра p. Второе и третье условия при известных параметрах p, m, h, S, $C_я$ и λ становятся пригодными для определения температуропроводности a и удельной теплоемкости $c = C/M$ образца, где M – масса

двух пластин образца. Универсальное соотношение $\lambda = ac\rho$ может использоваться для контроля корректности опытов.

В выражениях (3), (5) содержатся параметры m и $\theta_я$. Они определяются посредством аппроксимации экспериментальной кривой $t_я(\tau)$ на регулярном участке опыта экспонентой вида $t_я(\tau) = \theta_я[1 - \exp(-m\tau)]$. Такую аппроксимацию способен осуществлять любой компьютер типа Pentium по стандартной программе.

2. *Плоский несимметричный калориметр.* Тепловая модель ячейки калориметра показана на рис. 2.

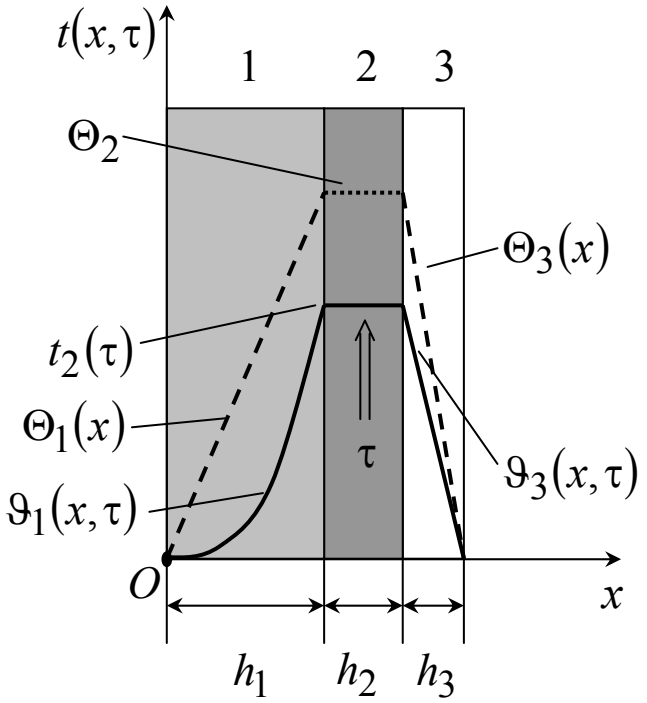


Рис. 2. Тепловая модель ячейки несимметричного калориметра.

На рис. 2 показаны: плоский образец 1, ядро 2 с нагревателем и тыльная теплозащитная пластинка 3 пренебрежимо малой теплоемкости, а также нестационарное температурное поле ячейки $t(x,\tau)$ в произвольный момент времени τ и ее предельное, стационарное поле $\theta(x)$. Режим работы рассматриваемой ячейки полностью совпадает с режимом работы предыдущей ячейки. Предполагается, что в опыте дискретно, с заданным "шагом", регистрируется температура разогрева ядра $t_я(\tau)$. Мощность нагревателя W остается в опыте постоянной. Контактными тепловыми сопротивлениями в ячейке обычно удается пренебрегать.

Несимметричная ячейка представляет интерес при массовых теплофизических измерениях, когда важно предельно упрощать эксплуатацию прибора.

Математическая модель несимметричной ячейки аналогична предыдущей модели. Согласно принятым допущениям, для расчета теплопроводности образца в несимметричной ячейке справедлива формула

$$\lambda = \frac{h}{S}\left(\frac{W}{\theta_я} - K_и\right), \qquad (6)$$

где $\theta_я$ – температура перегрева ядра над средой в стационарной стадии опыта; $K_и$ – тепловая проводимость теплозащитной оболочки, $K_и = \lambda_и S_и / h_и$ (обычно определяется в опытах с образцом – эталоном теплопроводности).

На регулярной стадии разогрева ячейки температурное поле пластинок *1, 3* и ядра *2* подчиняется экспоненциальной зависимости (4), а ее параметры p, m оказываются связанными с другими параметрами ячейки соотношениями

$$\Psi(p)\equiv\frac{p}{\mathrm{tg}\,p}=\frac{h}{\lambda S}\left(mC_{\text{я}}-K_{\text{и}}\right),\qquad m=a\frac{p^2}{h^2}. \tag{7}$$

Как и в симметричной ячейке, на регулярном участке опыта экспериментальную температурную кривую $t_{\text{я}}(\tau)$можно аппроксимировать функцией типа (4), что позволяет определить параметры m, θ. Затем через них с помощью (6), (7) удается найти параметр p, а затем рассчитать коэффициенты λ и a образца.

4. *Цилиндрический калориметр для жидкостей.* Предназначается для комплексного измерения теплофизических характеристик жидкостей, обладающих низкой вязкостью. Тепловая модель ячейки калориметра показана на рис. 3.

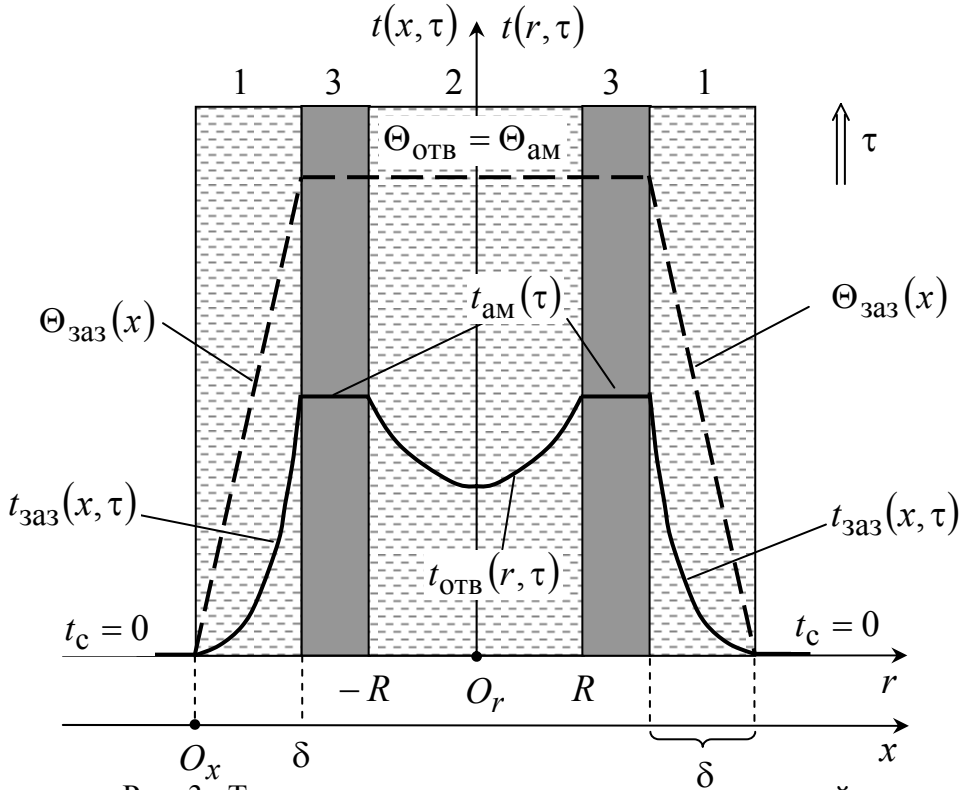


Рис. 3. Тепловая модель калориметра для жидкостей.

В массивном металлическом блоке (на рисунке блок не показан) имеется цилиндрическая глухая полость, в которой концентрично размещается цилиндрическое металлическое ядро 3 (ампула). Ампула имеет аксиальные сквозные отверстия 2 (обычно до 6 отверстий) и располагается в полости так, что между нею и блоком образуется тонкий зазор 1. В ампулу вмонтирован электрический нагреватель и термодатчик. Исследуемая жидкость размещается одновременно в зазоре 1 и отверстиях ампулы 2. Блок, ампула, отверстия и зазор выбираются такими, чтобы теплоемкость блока примерно на два порядка превышала теплоемкость ампулы, а теплоемкость жидкости оставалась близкой к теплоемкости ампулы.

Под воздействием электрического нагревателя (W = const) тепловая ячейка плавно разогревается, стремясь к неравновесному стационарному состоянию. В жидкости, которая находится в отверстиях, температурное поле должно оставаться близким к равномерному. В жидкости, которая расположена в тонком зазоре, температурное поле должно оставаться неравномерным, близким к линейному. В процессе опыта регистрируется перегрев (θ_a) металлической ампулы относительно массивного блока.

Нетипичная форма ячейки обусловлена тем, что при исследовании ТФС жидкостей приходится устранять конвекцию и по возможности сохранять условие примерного равенства теплоемкостей жидкости и ампулы. Первому условию способствует очень малая толщина зазора (~1 мм), а второму – отверстия в ампуле.

В процессе разогрева ячейки в ней устанавливается регулярная стадия. Регулярная составляющая температурного поля в зазоре, ампуле и отверстиях на этой стадии подчиняется экспоненциальным зависимостям вида (4). К сожалению, обобщенные расчетные формулы рассматриваемой ячейки отличаются громоздкостью, поэтому приведем здесь их в упрощенном, идеализированном варианте. В частности, примем, что жидкость в отверстиях сохраняет равномерное температурное поле (режим микрокалориметра), а температурное поле жидкости в зазоре остается линейным (режим бикалориметра). При указанных ограничениях для расчета теплопроводности λ и удельной теплоемкости c жидкости могут рекомендоваться выражения

$$\lambda = \frac{\delta}{S_{\text{заз}}}\left(\frac{W}{\theta_{\text{а}}} - K_0\right), \tag{8}$$

$$c = \frac{1}{M}\left(\frac{K_{\text{заз}}}{m} - C_{\text{амп}}\right)\left(\omega_{\text{отв}} + 0{,}5\,\omega_{\text{заз}}\right)^{-1}, \tag{9}$$

где δ, $S_{\text{заз}}$ – толщина и площадь открытой поверхности зазора; $\theta_{\text{я}}$ – стационарный перегрев ампулы относительно блока; K_0 – проводимость паразитных тепловых мостиков между ампулой и блоком; M – масса жидкости в отверстиях ампулы и зазоре; $K_{\text{заз}} = (W/\theta_{\text{а}} - K_0)$ – тепловая проводимость жидкости в зазоре; m – темп нагрева ампулы; $\omega_{\text{отв}}$, $\omega_{\text{заз}}$ – относительные объемы жидкости, заполняющей отверстия и зазор, ($\omega_{\text{отв}} + \omega_{\text{заз}} = 1$).

Если указанные выше ограничения не удается обеспечить, в формулу (9) приходится вводить соответствующие поправки. Для выявления и последующего устранения конвективного теплообмена в зазоре можно воспользоваться тем обстоятельством, что конвекция в нем помимо всего прочего существенно зависит от величины перегрева ампулы и исчезает при его уменьшении. Следовательно, для выявления конвекции целесообразно изучать каждую жидкость, проводя серию опытов с различными значениями мощности нагревателя. Затем по полученным в опытах эффективным значениям теплопроводности достаточно построить график зависимости $\lambda_{\text{эф}}(W)$ и учесть, что $\lambda = \lambda_{\text{эф}}(W \to 0)$.

Два из рассмотренных выше калориметров созданы в виде приборов, рассчитанных на эксплуатацию в неспециализированных организациях.

На рис. 4. показан внешний вид прибора, предназначенного для измерения ТФС теплоизоляционных и полупроводниковых материалов. Прибор имеет несимметричную плоскую тепловую ячейку.



Рис. 4. Внешний вид прибора ИТ – λca – 20 для теплоизоляторов и полупроводников.

На рис. 5 показан внешний вид прибора, предназначенного для измерения ТФХ жидких и пастообразных веществ с теплопроводностью 0,10...0,70 Вт/(м·К), удельной теплоемкостью 2,0...4,2 кДж/(кг·К) и динамической вязкостью не ниже $1{,}5\cdot10^{-3}$ Па·с (вязкость керосина).



Рис. 5. Внешний вид прибора ИТС – λ*са* – 20 для жидкостей.

В комплект приборов помимо тепловых ячеек входят контроллеры, разработанные фирмой МЛТ под руководством А.Е. Платунова (СПбГУИТМО).

Теплофизический контроллер (ТФК) предназначен для выполнения всех измерительных и других вспомогательных операций, сопровождающих процесс любого теплофизического исследования. Он разработан для регистрации слабых электрических сигналов, которые генерируются высокочувствительными локальными температурными датчиками (термопарами, термостолбиками) и является многофункциональным электронным прибором, работающим по задаваемой оператором программе. В контроллере использован 16-ти разрядный АЦП с дополнительным усилителем, что обеспечивает порог чувствительности электрического сигнала датчика до 10 мкВ, а по температуре до десятых и даже сотых долей кельвина.

Контроллер решает обширный комплекс разноплановых задач, в частности: а) обеспечивает заданный оператором режим проведения опыта; б) одновременно и дискретно регистрирует изменяющиеся во времени показания термопары или термостолбика; в) выводит на жидкокристаллический дисплей график изменения показаний датчиков температуры (в милливольтах); г) сохраняет в своей памяти экспериментальный массив, собранный в процессе одного или нескольких опытов; д) передает по команде оператора экспериментальные данные опыта в базовый компьютер; е) управляет работой и мощностью внешнего электрического нагревателя, установленного в тепловую ячейку, обеспечивает стабильность его питания, регистрирует величину мощности.

Литература

1. Теплофизические измерения и приборы/ Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Куренин, Г.С. Петров; Под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд–ние, 1986. – 256 с., ил.

2. Платунов Е.С., Баранов И.В., Прошкин С.С., Самолетов В.А. Определение теплофизических характеристик пищевых продуктов в области кристаллизации связанной влаги/ Вестник международной академии холода. СПб.– М. 1999. Вып.1. С. 41–44.

3. Кондратьев Г.М., Дульнев Г.Н., Платунов Е.С., Ярышев Н. А. Прикладная физика. Теплообмен в приборостроении. – СПб: СПбГИТМО, 2003. – 560 с.

4. Исаченко В.П.,Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. Изд. 2-е. М., "Энергия", 1969. 440 с.

УДК 69.058.7+696.43

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В СИСТЕМАХ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Бирюзова Е. А.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, Санкт-Петербург

Повышение эффективности и надежности работы системы теплоснабжения требуют внедрения энергосберегающих мероприятий, разработанных на основании требований Федерального закона от 23.11.2009 № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

Уменьшение потерь тепла в системах теплоснабжения на пути от производителя тепловой энергии к потребителю является актуальной задачей энергосбережения именно сегодня при крайней степени изношенности тепловых сетей, за счет чего происходит потеря до 70% тепла по длине трассы, и устойчивом росте цен на энергоносители.

Качественные теплоизоляционные конструкции, применяемые в устройстве тепловых сетей, позволяют не только уменьшить потери тепла теплопроводами, но и повысить надежность и долговечность работы системы теплоснабжения.

Показатели состояния, в котором находятся тепловая сеть и теплоизоляционная конструкция оцениваются по результатам проведения теплофизических измерений основных эксплуатационных характеристик, таких как:

– температура поверхности теплоизоляционной конструкции;

– теплопроводность теплоизоляционного материала;

– теплостойкость теплоизоляционного и гидроизоляционного материала;

– термостойкость;

– коррозионная активность;

– водопоглощение и т.д.

Температура нагретой теплоизоляционной конструкции определяется на основании измерения параметров теплового излучения, представляющего собой электромагнитные волны различной длины. Чем выше температура тела, тем больше энергии оно излучает.

Контроль качества изоляции осуществляется согласно методическим рекомендациям по комплексному обследованию наружных ограждающих конструкций с применением тепловизионной техники МДС 23-1.2007.

Комплексное теплотехническое обследование тепловых сетей с применением тепловизионной техники основано на дистанционном измерении тепловизором температуры поверхностей теплоизоляционных конструкций, между внутренними и наружными поверхностями которых имеется температурный перепад. По термограммам наружной поверхности ограждающих конструкций определяются участки с температурными аномалиями

В качестве основных средств измерения применяются:

– тепловизор – для визуализации тепловых полей и измерения температуры;

– термометры-регистраторы – для измерения и регистрации температуры воздуха и поверхности ограждающей конструкции;

– измерители-регистраторы плотности теплового потока.

В качестве дополнительных средств измерения согласно МДС 23-1.2007 рекомендуется применять:

– инфракрасный термометр (пирометр) – для дистанционного оперативного контроля температуры;

– измеритель теплопроводности строительных материалов;

– измеритель влажности воздуха и строительных материалов.

Требования, предъявляемые к приборам:

– приборы, применяемые для исследований, должны быть внесены в Госреестр средств измерений;

– должны иметь сертификат соответствия с разрешением к применению в РФ.

– основные средства измерения должны иметь интерфейс связи с ПК.

Тепловизор должен иметь следующие технические характеристики:

– спектральный диапазон 3–5 мкм;

– рабочие температуры от –40°С до 80 °С;

– диапазон измерений от –40°С до 100 °С;

– температурная чувствительность не более 0,1 °С;

– абсолютная погрешность измерения температуры не более ±1 °С;

– разрешения кадра не менее 256×256;

– время автономной работы не менее 3 ч.

Измерение и регистрация температуры в реперных точках должны проводиться контактным термометром-регистратором со следующими характеристиками:

– рабочие температуры от –40 °С до 80 °С;

– диапазон измерений температуры от –40 °С до 100 °С;

– абсолютная погрешность измерения температуры не более ±0,5 °С;

– период регистрации отсчетов 2–300 мин;

– количество запоминаемых отсчетов не менее 1000;

– время автономной работы не менее 7 суток;

– длина линии связи регистратора с первичными преобразователями температуры не менее 5 м.

Измерение и регистрация плотности теплового потока в реперных точках должны проводиться приборами-регистраторами со следующими характеристиками:

– рабочие температуры от –40 °С до 80 °С;

– диапазон измерений плотности теплового потока от 2 до 100 Вт/м^2;

– относительная погрешность измерения плотности теплового потока не более ±7 %;

– период регистрации отсчетов 2–300 мин;

– количество запоминаемых отсчетов не менее 1000;

– время автономной работы не менее 7 суток;

– длина линии связи регистратора с первичными преобразователями плотности теплового потока не менее 10 м.

Последовательность проведения измерений:

Теплотехническое обследование является комплексным. Оно предусматривает осуществление контроля основных теплотехнических параметров конструкций, используя при этом только неразрушающие и расчетные способы исследования.

На предварительно выбранном участке (реперной зоне) тепловой сети устанавливаются датчики, регистрирующие температуру и тепловые потоки. По результатам измерения температуры и тепловых потоков каждые 2–3 дня проводятся предварительные расчеты термического сопротивления $R_{\text{т}}^{\text{р}}$ реперной зоны с графическим представлением результатов и оценкой погрешности определения $R_{\text{т}}^{\text{р}}$.

Первичные преобразователи (датчики) плотно прижимаются к исследуемой конструкции и закрепляются в этом положении, обеспечивая постоянный контакт с поверхностью исследуемых участков в течение всего периода измерений.

При креплении преобразователей между ними и теплоизоляционной конструкцией не допускается образование воздушных зазоров. Для исключения их на участке поверхности в местах измерений наносится тонкий слой технического вазелина, перекрывающий неровности поверхности.

Регистрирующие устройства (вторичные преобразователи) располагают на расстоянии 2–5 м от места измерения.

Регистрирующие устройства подготавливаются к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации соответствующего прибора.

Регистрацию тепловых потоков, температуры воздуха и поверхности необходимо проводить с интервалом времени, не превышающим 30 мин.

Термографирование проводится последовательно по предварительно намеченным участкам с покадровой записью термограмм в компьютер и одновременной фотосъемкой этих участков цифровой фотокамерой.

Тепловизионные видеоизображения, полученные в невидимом человеческому глазу тепловом диапазоне (инфракрасном диапазоне волн), позволяют без соприкосновения с объектом получать полную информацию о распределении температуры по поверхности объекта, выявлять температурные аномалии, несущие информацию также о внутренних процессах и структуре объекта. Тепловые (бесконтактные) методы контроля позволяют производить диагностику в процессе эксплуатации.

Оптимальные условия для проведения измерений:

– устойчивые погодные условия;

– для проведения измерений желательна значительная облачность до и во время измерений;

– отсутствие осадков, ветра, тумана, смога и задымленности;

– поверхность измеряемого объекта должна обладать высоким коэффициентом излучения;

– обследуемые поверхности должны быть очищены от грязи, плесени, наледи, снега и других налетов, несвойственных материалам исследуемых конструкций.

Оптимальное время для тепловизионной съемки – поздний вечер (21…24 ч) или утро (10…12 ч).

Для проведения тепловизионного обследования применяются тепловизоры и ИК пирометры.

Тепловизор (рис. 1, слева) – это телекамера, снимающая объекты в инфракрасном излучении. Этот прибор позволяет в реальном времени получить картину распределения теплоты на поверхности объекта с точностью до 0,1°С. Тепловизоры бывают различных моделей, но принцип конструкции и работы у них приблизительно одинаков. Современная конструкция тепловизора представляет собой цифровой прибор, который способен улавливать инфракрасные излучения от обследуемых объектов и определять температуру либо преобразовывать его в визуальную картинку распределения тепловых полей по поверхности объекта. Температурные поля поверхностей ограждающих поверхностей получаются в виде цветного изображения, где градации цвета соответствуют градации температур. Самые светлые участки означают места самых больших теплопотерь. Однако, с помощью тепловизора невозможно заглянуть вовнутрь объекта или увидеть его насквозь.



Рис. 1. Тепловизор (слева) и инфракрасный пирометр (справа)

Пирометр (рис. 1, справа) – электронный прибор, позволяющий измерять температуру предметов бесконтактным методом. В основу работы пирометра положен принцип преобразования потока ИК-излучения от объекта, принимаемого чувствительным элементом, в электрический сигнал, пропорциональный спектральной плотности потока излучения.

Пирометры подразделяются на следующие типы:

1. Пирометр суммарного излучения (ПСИ) – измеряется полная энергия излучения;
2. Пирометр частичного излучения (ПЧИ) – измеряется энергия в ограниченном фильтром (или приемником) участки спектра;
3. Пирометры спектрального отношения (ПСО) – измеряется отношение энергии фиксированных участков спектра.

Наглядное представление величины тепловых потерь оцениваются в результате тепловизионной съемки поверхности тепловой сети.

В настоящее время существует огромный перечень пирометров и тепловизоров, позволяющий по их техническим характеристикам осуществлять качественный анализ состояния тепловой сети, необходимый для осуществления мероприятий, направленных на энергосбережение и повышение энергетической эффективности систем теплоснабжения.

Портативные пирометры PockeTherm 30

PockeTherm 30 - пирометр с системой круговой наводки на цель. Компактные инфракрасные пирометры обеспечивают быструю, низкую по себестоимости проверку температур. В данных устройствах используется лазерная технология для подсвечивания области измерения. Они достаточно малы, чтобы помещаться в карман.

Чтобы измерить температуру необходимо просто навести пирометр на объект, нажать кнопку съема температуры. Через 1,5 секунды результат измерений отобразится на ярком жидкокристаллическом дисплее, задняя подсветка которого автоматически включается в условиях низкого освещения.



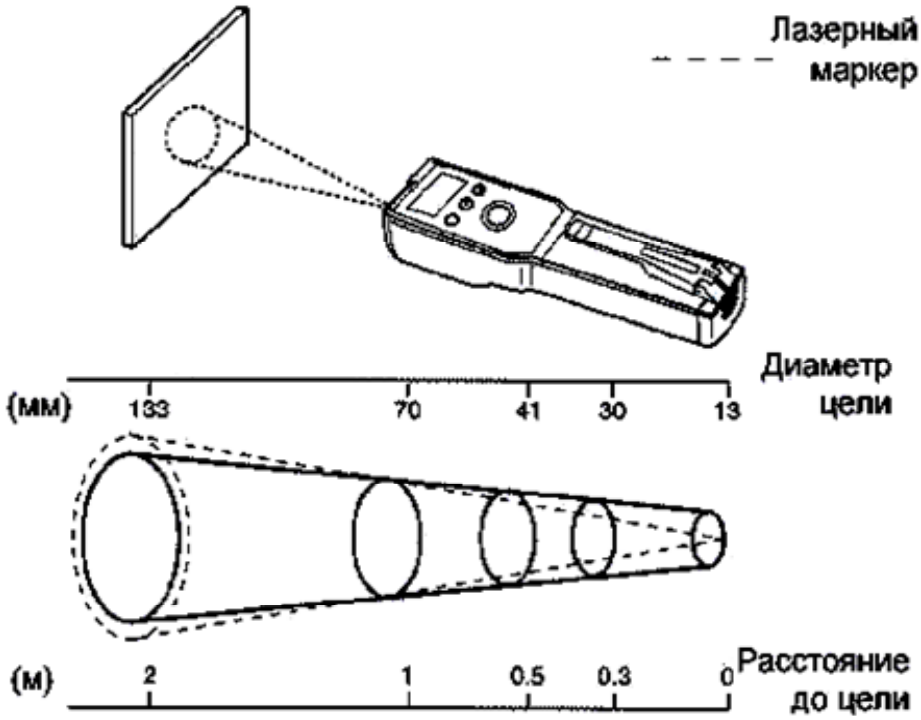
Рис. 2. Пирометр PockeTherm 30

Таблица 1

Технические характеристики PockeTherm 30

Диапазоны измеряемых температур:	от -40 до 400°С
Размер мишени:	70мм при удалении 1м
Спектр:	от 8 до 14мкм

Поле зрения пирометра Land PockeTherm 30:



Тепловизор Cyclops TI814

TI814 используется для измерения температур от -20 до 1500°С, имеет высококачественные асферические линзы с механическим приводом регулировки фокуса, а также с цифровым масштабированием изображения.

Полученное тепловизором изображение отображается в видоискателе и на ярком ЖК дисплее, после просмотра оно может быть сохранено на карте памяти CompactFlash для дальнейшего использования в отчетах или последующем анализе.

Термическая камера Cyclops TI814 дополнена специальным программным обеспечением - Land Image Processing Software - LIPS, которое обеспечивает термическую и визуальную обработку изображений с их сохранением и возможностью записи отчета.

Камера LIPS легка в использовании, обладает высокой гибкостью, и сильно расширяет функциональные возможности TI814 (рис. 3).



Рис. 3. Термическая камера Cyclops TI814

Применение тепловизора Cyclops TI 814

Cyclops TI 814 используется в фабричных условиях для мониторинга, контроля качества, исследования структурной целостности, разработки и исследования в таких индустриях как:

- Генерация энергии, её передача. Перегрев механизмов отключения, трансформаторов, шин передачи энергии.
- Электричество и электроника. Идентификация сбойных компонентов электронного оборудования.
- Управление энергией и тепловой контроль. Определение утечек при строительстве, выбросов в воздух, повреждение изоляции, засорение трубопровода и паровых ловушек.
- Сталь и стекло. Диагностика работоспособности огнеупорного материала в печах, ковшах. Исследование утечки тепла в автомобилях.
- Нефтехимия и пластики. Удаленное исследование уровня вещества в цистерне, засоров, повреждение изоляции, моторы, помпы и подшипники.
- Строительство. Проверка теплоизоляции зданий, наблюдение за соблюдением правил строительства.

Примеры термограмм [3]:

В качестве примера рассмотрим тепловую изоляцию из минераловатных плит по ГОСТ 9573-96 со средней плотностью в сухом состоянии 125 кг/м^3. Со снимков хорошо видны тепловые потери на трубопроводе (рис. 4).

Неравномерные тепловые потери на трубопроводах с пенополиуретановой изоляцией по ГОСТ 30732-01, связанные со старением пены и негерметичными швами показаны на рис. 5. И хорошие результаты показаны на теплопроводах с пенополимерминеральной изоляцией (ППМ) по ТУ 5768-005-13300749-2005 на рис. 6.

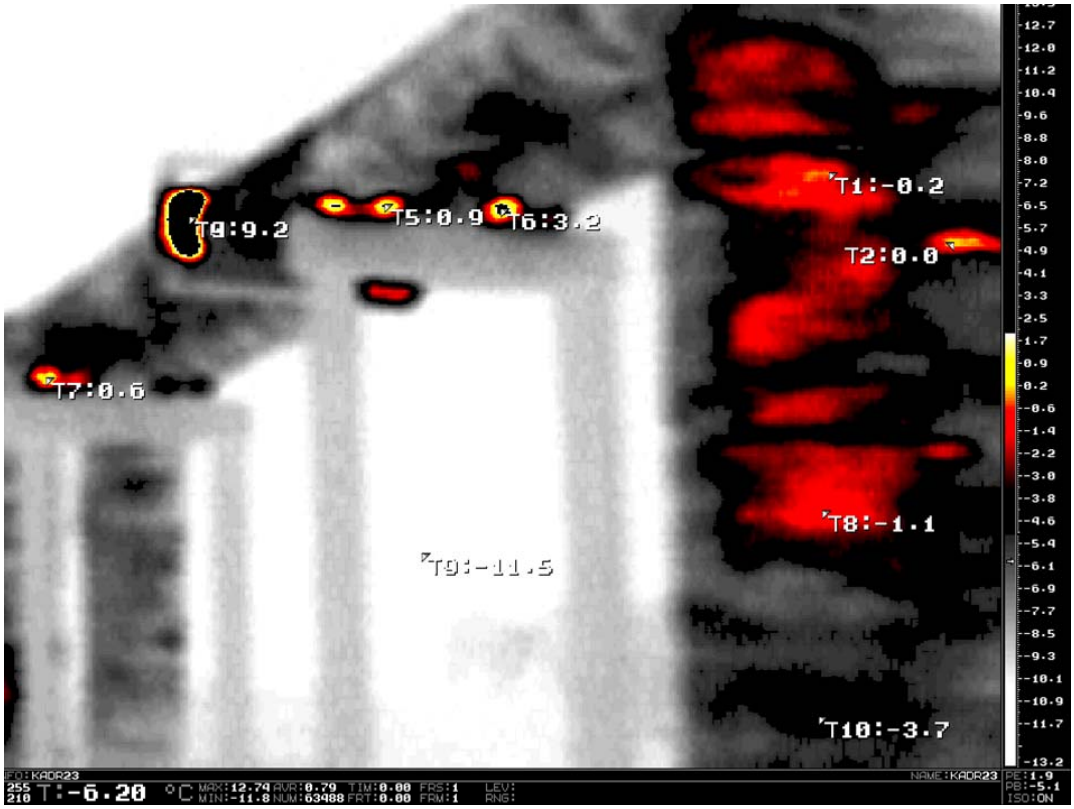


Рис. 4. Тепловизионная съемка трубопровода с изоляцией из ППУ скорлуп

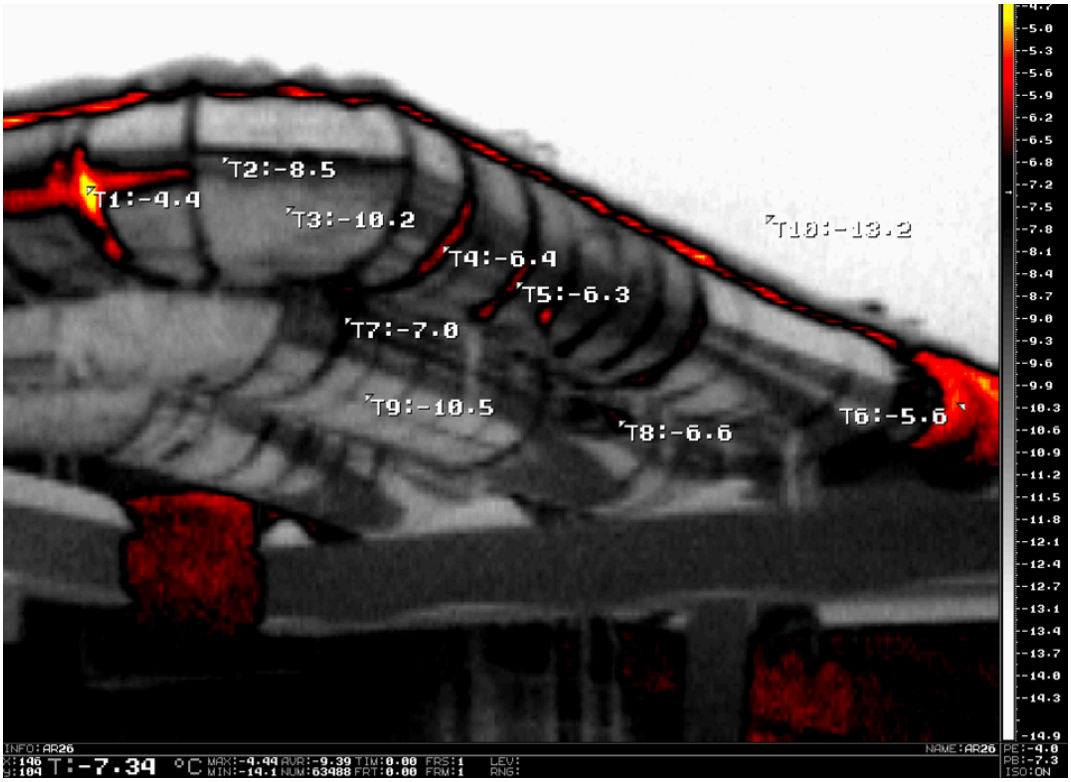


Рис. 5. Тепловизионная съемка трубопровода с изоляцией из минеральной ваты



Рис. 6. Тепловизионная съемка трубопроводов с изоляцией из ППМ

Тепловые потери рассчитываются в соответствии со СНиП [2], например, для канальной прокладки.

В приводимом примере использовались материалы по данным лаборатории тепловых сетей ОАО «ВНИПИэнергопром». А именно – условный диаметр труб – 500 мм, температурный график работы тепловой сети 150-70ºС. Толщина изоляции: плиты минераловатные – 100 мм, ППУ изоляция -78,9, ППМ изоляция – 60 мм.).

Расчет тепловых потерь

Термическое сопротивление грунта:

$$R_{\text{гр}} = \frac{\ln\left[3.5 \cdot \frac{H}{h} \cdot \left(\frac{h}{b}\right)^{0.25}\right]}{\left(5.7 + 0.5 \cdot \frac{b}{h}\right) \cdot \lambda_{\text{гр}}}; \qquad \frac{\text{м} \cdot ^\circ\text{С}}{\text{Вт}} \tag{1}$$

Термическое сопротивление теплоотдаче от воздуха к поверхности канала:

$$R_{\text{кан}} = \frac{1}{\pi \cdot \alpha_{\text{к}} \cdot \frac{2 \cdot b \cdot h}{b + h}}; \qquad \frac{\text{м} \cdot ^\circ\text{С}}{\text{Вт}} \tag{2}$$

Термическое сопротивление изоляции подающего и обратного трубопровода:

$$R_1 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_{\text{из}}} \cdot \ln \frac{D_{\text{из}}}{D_1} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \alpha_{\text{к}} \cdot D_{\text{из}}}; \quad \frac{\text{м} \cdot ^\circ\text{С}}{\text{Вт}} \tag{3}$$

$$R_2 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_{из}} \cdot \ln \frac{D_{из}}{D_2} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \alpha_к \cdot D_{из}}; \ \frac{\text{м} \cdot {}^\circ\text{C}}{\text{Вт}} \quad (4)$$

Температура воздуха в канале:

$$t_{кан} = \frac{\frac{t_1}{R_1} + \frac{t_2}{R_2} + \frac{t_{гр}}{R_{гр} + R_{кан}}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_{гр} + R_{кан}}}; \ {}^\circ\text{C} \quad (5)$$

Расчетная линейная плотность теплового потока от подающего и обратного трубопроводов при прокладке в непроходном канале:

$$q_{расч} = \frac{\left(t_{кан} - t_{гр}\right) \cdot K_{доп}}{R_{кан} + R_{гр}}; \frac{\text{Вт}}{\text{м}} \quad (6)$$

Результаты расчета сведены в диаграмму на рис. 7.

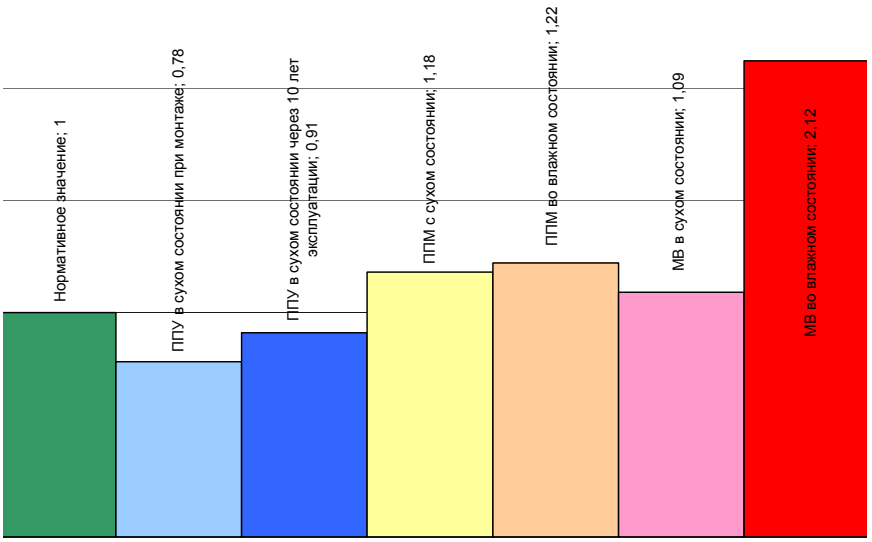


Рис. 7. Результаты расчета тепловых потерь – отношение фактических тепловых потерь к нормативным

Тепловизионное обследование позволяет получить информацию о состоянии всех подземных и надземных тепловых сетей. Выявить существующие дефекты, даже дефекты, не имеющие косвенных признаков, оценить состояние теплоизоляции трубопроводов, качество работы дренажной системы, выявить возможные действующие подземные коммуникации пара или горячей воды, не обозначенные на схеме. Оценить состояние тепловой изоляции и вовремя произвести ее замену в случае повреждения или разрушения, не допуская аварийных ситуаций и перебоя в снабжении потребителей теплом.

Список используемой литературы

1. Витальев В. П. Бесканальные прокладки тепловых сетей./2-е изд. – М.: Энергоатомиздат, 1983.

2. СНиП 41-03-2000. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов.

3. «Оценка качества различных видов теплоизоляции теплопроводов с помощью тепловизора»./ ООО «Теплостройкомплект». – Екатеринбург, 2004.

УДК 551.340

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА ИРС-1 ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Борисенко К. Ю.

ОАО «Фундаментпроект»
Россия, г. Москва

Теплофизические характеристики грунтов необходимы для проведения теплотехнических расчетов. При получении теплофизических параметров грунтов как правило необходимо измерение температуры грунта в различных точках образца и среды, в которую помещен образец. Практическая реализация во многом зависит от конструкции прибора и особенностей проведения эксперимента. Кроме высокой точности измерения температуры необходимо обеспечить периодичность измерений, небольшой интервал между замерами, возможность измерений в широком температурном диапазоне, небольшой размер датчика температуры, а также возможность сохранять полученные данные для последующей компьютерной обработки.

Для выполнения этих требований необходима автоматизация измерения температуры.

Комплекс ИРС-1 представляет собой многофункциональную систему, позволяющую организовать измерение температуры с достаточной для большинства теплофизических задач точностью до 0,1 ^{o}C в диапазоне температур -40 ^{o}C до 110 ^{o}C в автоматическом и полуавтоматическом режимах, осуществлять планирование эксперимента, сохранять и обрабатывать полученные данные.

Комплекс позволяет использовать следующие датчики: платиновый термометр сопротивления, медный термометр сопротивления, цифровой датчик. Для автоматизации теплофизических измерений используются версии датчиков с уменьшенными габаритными размерами – не более 5x5x5 мм. Датчики герметизированы, что позволяет расположить их в необходимом для проведения измерения месте, в том числе в жидких и агрессивных средах. Датчики могут быть объединены в термокосу или иметь индивидуальное подключение. Длина интерфейсного шнура датчика может варьироваться от нескольких сантиметров до 100 м в зависимости от необходимости.

Логгер ЭЦТА (см. Рис.1), входящий в комплекс ИРС-1, позволяет осуществлять автоматический опрос до 150-ти датчиков с заданным интервалом от 3х секунд и более. Полученные данные сохраняются в энергонезависимой памяти логгера до окончания проведения эксперимента. Логгер имеет герметичный корпус габаритными размерами 200x150x100 мм с герметизированными разъемами. Это позволяет при необходимости размещать прибор в жидкой среде, использовать в других сложных условиях, например, непосредственно внутри термостата. Термостатирование прибора и минимизация длины соединительных проводов до датчиков позволяет снизить влияние теплопередачи по соединительным проводам и повысить точность получаемых экспериментальных данных.



Рисунок 1. Внешний вид логгера ЭТЦА.

Для программирования логгера ЭТЦА и получения экспериментальных данных прибор подключается к персональному компьютеру по RS232 или USB. Для облегчения работы с логгером имеется несложная программа Reader04 с интуитивно понятным интерфейсом. Она позволяет запрограммировать периодичность опроса датчиков логгером ЭТЦА и получить экспериментальные данные, сохраненные логгером в энергонезависимой памяти в период проведения эксперимента. Файл данных текстового формата или формата csv содержит: серийный номер логгера, время замера, дату замера, порядковый номер датчика, измеренная температура. Данные могут быть легко использованы для дальнейшей обработки в стандартных программных пакетах вроде MS Office, Open Office или специально созданных программах.

Так как логгер ЭТЦА в стандартной комплектации не снабжается дисплеем, то для непосредственного контроля за ходом эксперимента может быть использован считыватель ЭТЦС(см. Рис.2) или специализированная программа ТермоЛоггер.

Считыватель ЭТЦС использует те же датчики, что и логгер ЭТЦА. Старт автоматизированного измерения осуществляется с клавиатуры считывателя ЭТЦС. Полученные данные сохраняются в энергонезависимой памяти считывателя и отображаются на встроенном дисплее. Сохраненные данные можно просматривать на дисплее и при помощи программы Reader04 передать на персональный компьютер для дальнейшей обработки. Формат передаваемых данных считывателя ЭТЦС аналогичен данным логгера ЭТЦА, что облегчает дальнейшую обработку результатов.

К компьютеру, используемому для работы с комплексом ИРС-1, предъявляются минимальные требования: наличие порта COM(RS232) или USB и работа под управлением одной из следующих операционных систем Windows 95, Windows 98, Windows XP, Windows Vista, Windows 7. Достаточно оперативной памяти 64 мб и процессора Pentium III – 600.



Рисунок 2. Внешний вид считывателя ЭТЦС.

Использование ИРС-1 позволяет в минимальные сроки, легко и удобно построить систему автоматического измерения температуры, адаптированную под условия проведения конкретного эксперимента.

УДК 536.412

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ДВОЙНОЙ МОДУЛЯЦИИ С КОМПЕНСАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТКЛИКА

Карчевский О. О., Соболева А. В., Благонравов Л. А., Васильев Д. А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет
Россия, г. Москва

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структурных переходов в однокомпонентных жидкостях и смесях требует использования методов, чувствительных к изменению микроструктуры жидкостей. Коэффициент теплового расширения является тем физическим параметром среды, который оказывается наиболее чувствительным к изменениям микроструктуры проводящих жидкостей. В работе [1] был предложен метод измерения коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей с использованием двойной модуляции. Сущность его заключается в том, что на исследуемую проводящую жидкость оказывается одновременно два вида модуляционного воздействия. Одно из них представляет собой периодическое изменение давления с частотой ν, другое – периодический нагрев образца электрическим током, мощность которого изменяется по гармоническому закону с той же частотой. Фазовый сдвиг между колебаниями давления и мощности подбирается таким, чтобы температурные отклики исследуемой жидкости на оба воздействия были в противофазе. Амплитуда колебаний мощности электрического тока устанавливается такой, чтобы амплитуда температурных колебаний жидкости была минимальной (в идеале нулевой). В условиях компенсации коэффициент теплового расширения образца определяется по формуле:

$$\alpha_P = \frac{w_\sim}{2\pi\nu p_\sim VT}, \qquad (1)$$

где $w_\sim$ - амплитуда колебаний мощности электрического тока, $p_\sim$ - амплитуда колебаний давления, ν - линейная частота, V - объем, T-абсолютная температура образца.

Одним из достоинств предложенного метода является то, что использование чувствительной аппаратуры при регистрации температурного сигнала позволяет ограничиваться малыми амплитудами колебаний давления – около 10 атм. При этом амплитуда температурных колебаний составляет десятые доли градуса. Такая величина температурной ступеньки дает возможность, получать значения величины α_P, приближающиеся к истинным значениям. Это важно в тех случаях, когда α_P претерпевает значительные изменения (например, вблизи фазовых переходов). Большинство дилатометрических методов позволяет определять средний коэффициент теплового расширения при температурной ступеньке, составляющей градусы и десятки градусов.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КТР МЕТОДОМ ДВОЙНОЙ МОДУЛЯЦИИ

На рис.1 приведена схема действующей установки. Установка включает в себя измерительную ячейку, генератор периодической составляющей давления, устройство, осуществляющее периодический нагрев образца электрическим током, и измерительный тракт 7.

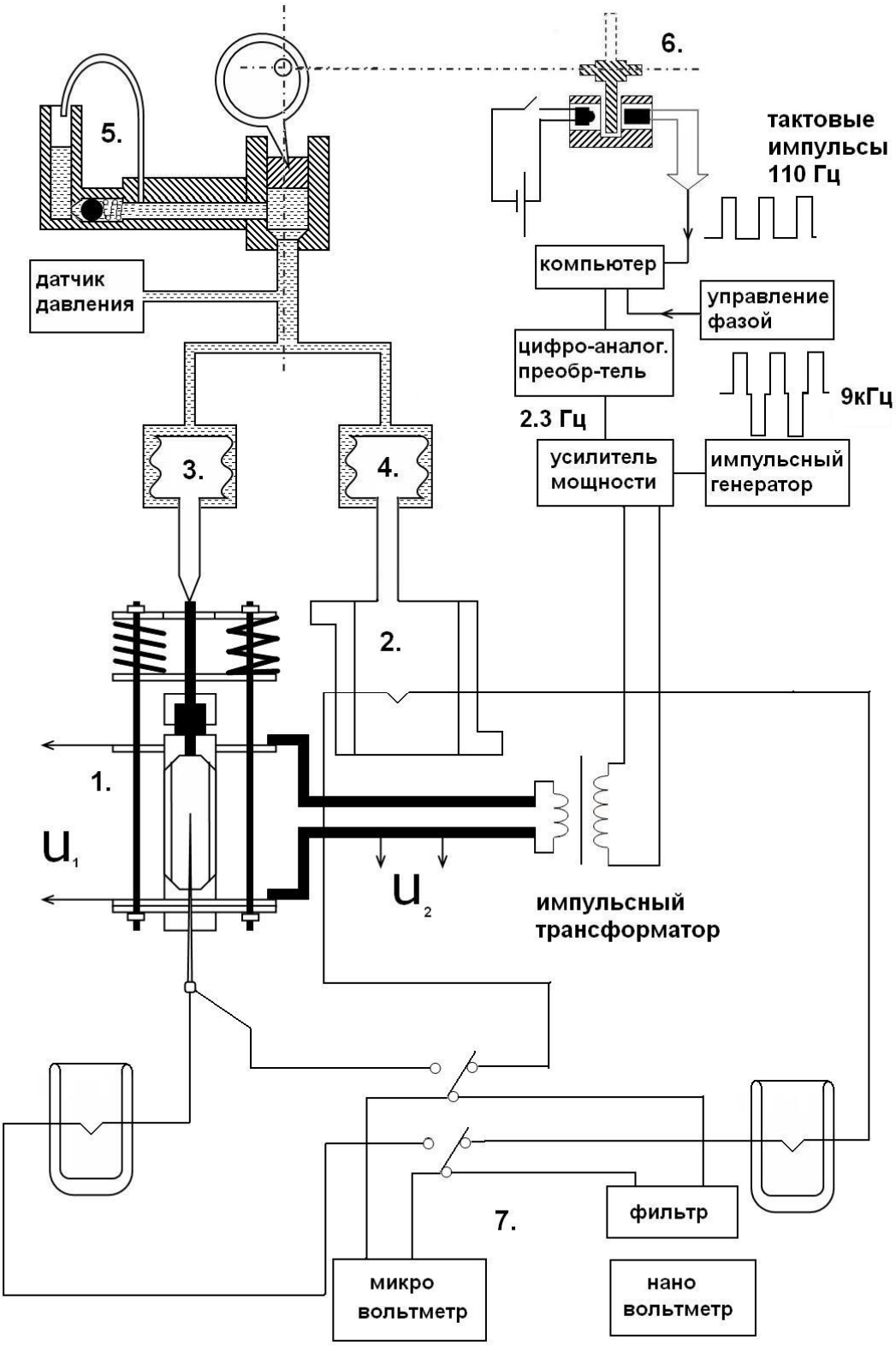


Рис. 1. Схема установки для измерения КТР методом двойной модуляции

Измерительная ячейка 1 изготовлена из корундовой трубки, концы которой сошлифованы на конус (в работе [2] можно было использовать ячейку, изготовленную из металла). Герметизируется ячейка с помощью металлических наконечников, притертых к конусам трубки. Уплотнение достигается с помощью конических кольцевых прокладок

из отожженной меди. Наконечники, изготовленные из нержавеющей стали, стягиваются посредством накидных фланцев и шпилек. Для компенсации различия в коэффициентах теплового расширения материала ячейки (корунд) и материала шпилек (латунь) между фланцами установлены пружины. Внутрь ячейки через нижний наконечник введен хромель-алюмелевый термопреобразователь, заключенный в чехол из нержавеющей стали и изолированный от него алундовой пастой. Термопреобразователь имеет очень малый размер: чехол термопреобразователя в самой узкой своей части имеет диаметр нескольких десятых долей миллиметра. В следствие этого термопреобразователь обладает малой инерционностью. Верхний наконечник ячейки присоединен к сильфонной камере, с помощью которой переменное давление от генератора периодической составляющей давления передается жидкости, находящейся в ячейке. Генератор периодической составляющей давления 5 представляет собой разновидность поршневого насоса, в котором возвратно-поступательные движения поршня вызывают циркуляцию вязкой жидкости в замкнутом контуре, создавая при этом периодическое изменение давления в системе. Подробно работа генератора описана в статье [3]. Две сильфонные камеры 3, 4 позволяют передавать колебания давления от генератора в измерительную ячейку и одновременно в ячейку с эталонной жидкостью 2 (изооктан), разделяя в то же время исследуемые жидкости и рабочую жидкость генератора (касторовое масло).

Для реализации применяемого метода измерения необходимо использовать такой способ модуляции электрического тока, при котором колебания последнего происходили бы синхронно с колебаниями давления. Для этого на одном валу с генератором переменного давления установлено устройство, инициирующее формирование модулирующего напряжения 6. Устройство представляет собой секторный диск, при вращении которого чередование темных и светлых секторов вызывает периодическое прерывание светового потока в паре светодиод-фотодиод. На выходе фотодиода формируется последовательность прямоугольных импульсов одинаковой длительности и равной амплитуды. Частота следования импульсов зависит от скорости вращения вала привода насоса и составляет приблизительно 110 Гц. Полученные синхроимпульсы поступают на плату L-305, имеющую в своем составе цифровые входы, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) и процессор цифровой обработки сигналов. С помощью специально разработанной программы в ЦАП синтезируется синусоидальный сигнал (или сигнал любой заданной формы), синхронизированный с вращением вала насоса (частота порядка 2.3 Гц). Предусмотрена возможность оперативного изменения сдвига фаз между колебаниями давления и колебаниями мощности электрического тока. Плата установлена в компьютере и управляется с его клавиатуры. В целях предотвращения попадания на термодатчик прямой наводки от источника модулирующего напряжения используется нагрев током высокой (порядка 9 кГц) частоты с амплитудной модуляцией, что позволило также уменьшить размеры силового трансформатора. Управляемый источник тока состоит из силовой и измерительной частей. Задающий генератор формирует управляющие импульсы с частотой 9 кГц, обеспечивающие работу силовых транзисторных ключей, к выходу которых подключена первичная обмотка силового трансформатора. Модуляция выходного тока осуществляется путем изменения напряжения на силовых ключах. Измерение электрической мощности, рассеиваемой в ячейке, осуществляется с помощью аналогового перемножения двух сигналов, один из которых пропорционален падению напряжения на ячейке, а другой пропорционален току, протекающему через ячейку. Таким образом, на выходе перемножителя образуется сигнал, пропорциональный мощности, выделяемой в ячейке. Этот сигнал включен в цепь отрицательной обратной связи через схему сравнения, благодаря чему переменная составляющая мощности в точности повторяет форму входного сигнала. Это значит, что если управляющее напряжение U_{input} изменяется по гармоническому закону, то и переменная составляющая мощности, выделяемой в образце, изменяется относительно положительного среднего значения в соответствии с формулой $\omega(t) = \omega_0 \sin \Omega t$, где

$\Omega/2\pi = 2.3$ Гц. С выхода усилителя напряжение поступает на понижающий импульсный трансформатор. Вторичная обмотка представляет собой один виток медной шины, концы которой закреплены на фланцах, стягивающих стальные наконечники измерительной ячейки.

Ранее, как отмечалось выше, испытания описанного метода производились с применением комбинированного образца, при этом в качестве исследуемой жидкости использовался диэлектрик [2]. В работе [4] в качестве жидкого металла была использована смесь K-Na эвтектического состава. Это позволило выполнять наладочные работы при комнатной температуре, поскольку указанная смесь затвердевает при температуре 5 С. Использование датчика давления Mediamate-1000 дает возможность измерять амплитуду колебаний давления в абсолютных единицах. Калибровка датчика осуществлялась с помощью поршневого манометра МП-60М.

Согласно формуле (1), определение КТР сводится к измерению амплитуды колебаний давления и амплитуды колебаний мощности электрического тока, протекающего через образец. Одной из проблем, с которой столкнулись авторы при разработке метода, было то, что форма колебаний давления отличалась от синусоидальной. Поэтому регистрация температурных колебаний образца в работе [4] производилась двумя способами. Первый способ, названный суррогатной компенсацией, состоял в том, что сначала строилась зависимость амплитуды температурных колебаний от амплитуды колебаний давления, затем строилась аналогичная зависимость от амплитуды колебаний электрического тока. В формулу (1) подставлялись такие значения амплитуд колебаний давления и мощности, которым отвечали одинаковые значения амплитуд температурных колебаний. Второй способ представлял нормальную компенсацию, при которой два модуляционных воздействия на образец осуществлялись одновременно. Была создана такая форма модуляции мощности электрического тока, которая обеспечивала температурный отклик, совпадающий по форме с тем, который вызван колебаниями давления, но противоположный по знаку. При нормальной компенсации температурный отклик образца вначале минимизировался путём регулировки фазового сдвига между колебаниями давления и колебаниями мощности электрического тока; дальнейшее уменьшение температурного сигнала производилось путем изменения мощности электрического тока. Для определения коэффициента теплового расширения измерялись амплитуды колебаний давления и мощности электрического тока на основном тоне, т.е. на частоте 2,3 Гц. Спектры всех сигналов определялись методом Фурье-анализа в программной среде LabVIEW. Анализ температурного отклика при компенсации показал, что компенсация по первой гармонике составляет в среднем 80%.Заметим, что гармонический анализ сигналов производился после измерений, т.е. после достижения компенсации температурных откликов сложной формы, которые по спектральному составу были близки, но в точности не совпадали. Измерение α_P первым способом осуществлялось с погрешностью 11 %, Вторым способом – 7 %.

В настоящей работе был предложен и осуществлен новый вариант определения α_P.Основой для него послужили дополнительные возможности, имеющиеся в программной среде LabVIEW. В среде LabVIEW была создана программа, позволяющая осуществлять гармонический анализ сигналов непосредственно в процессе измерения. Кроме того, была реализована возможность получения сигналов, свободных от сетевых наводок.

Для однозначного определения порядка исполнения алгоритма в среде LabVIEW необходимым является выполнение принципа «потока данных» (dataflow). Программа, написанная в среде LabVIEW, называется виртуальным прибором (VI-virtual instrument). Программная реализация виртуальных приборов использует в своей работе принципы иерархичности и модульности [5]. Регистрируемые сигналы (колебания давления, мощности тока и температуры образца) оцифровывались с помощью 4-канального высокоскоростного АЦП марки NI USB-9162. С помощью специального модуля, использующего блок Real FFT, производились Фурье-преобразования сигналов в режиме реального времени, что

позволило проводить компенсацию только по первой гармонике. Кроме того, благодаря возможностям LabVIEW, расчет КТР по первым гармоникам сигналов прямо в процессе измерений позволил существенно увеличить точность получаемых в реальном времени данных.

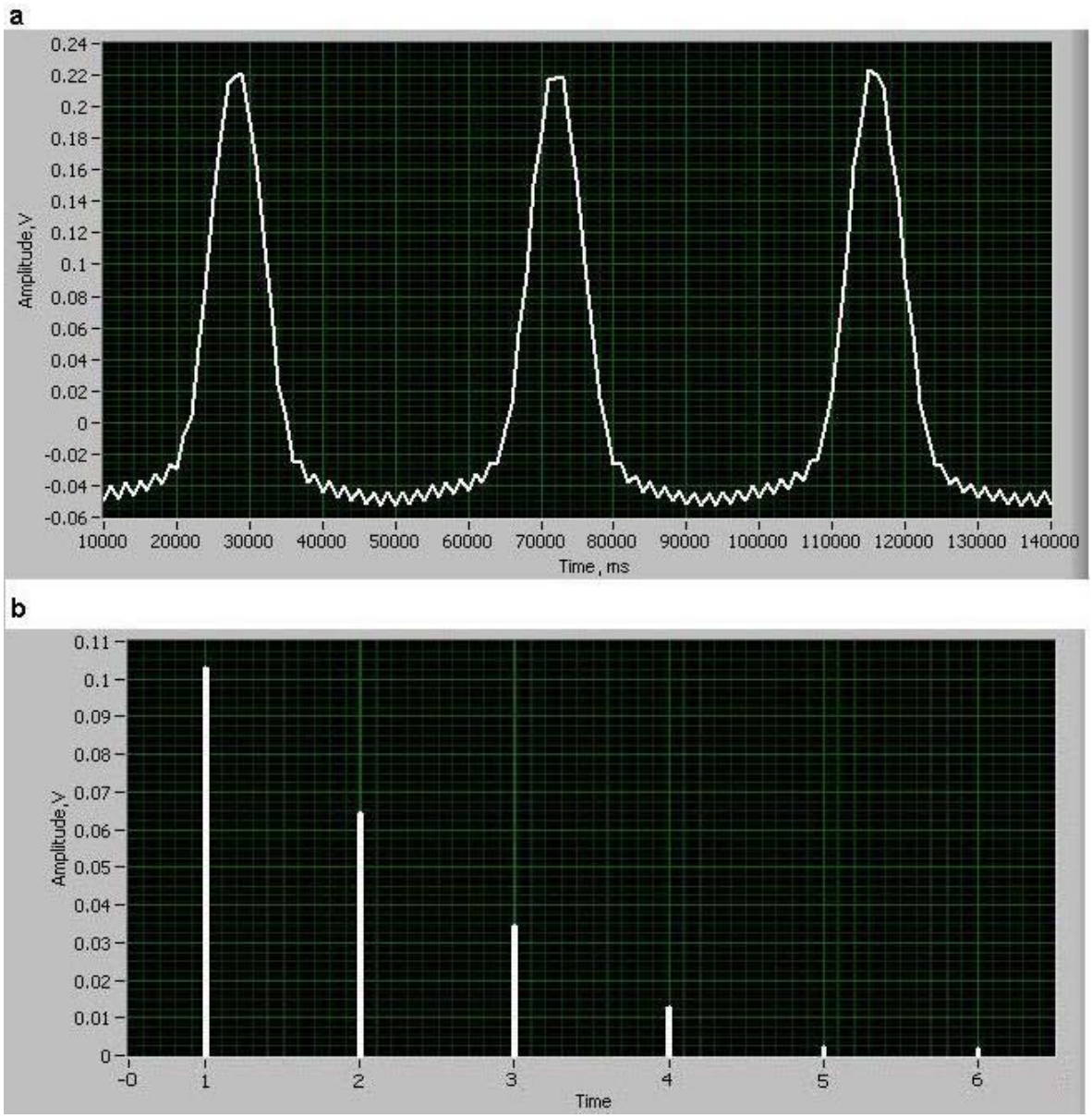


Рис. 2. a) Форма колебаний переменной составляющей давления;
b) Спектр сигнала колебаний давления

На рис. 2 a показана форма колебаний давления, оказываемого на жидкометаллический образец. Рис. 2 b изображает спектр сигнала, показанного на рис. 2 a. Рис. 3 b демонстрирует спектр температурного отклика образца на колебания давления до компенсации. Спектр температурного отклика после наступления компенсации, осуществляемой путем пропускания электрического тока через образец с соответствующими фазой и амплитудой, показан на рис. 3 a. Из рисунка видно, что амплитуда первой гармоники температурного отклика в режиме компенсации составляет $3 \cdot 10^{-5} B$, при том, что амплитуда той же первой гармоники до компенсации (рис. 3 a), составляла $7 \cdot 10^{-4} B$. Таким образом, скомпенсированный сигнал составляет 4 % от нескомпенсированного, т. е. компенсация составляла 96 %. Стандартное отклонение точек от среднего значения, составляющего 0.99,

равно 5.3 %. Напомним, что в статье [4] компенсация в среднем составляла 80 % и не превышала 85 %.

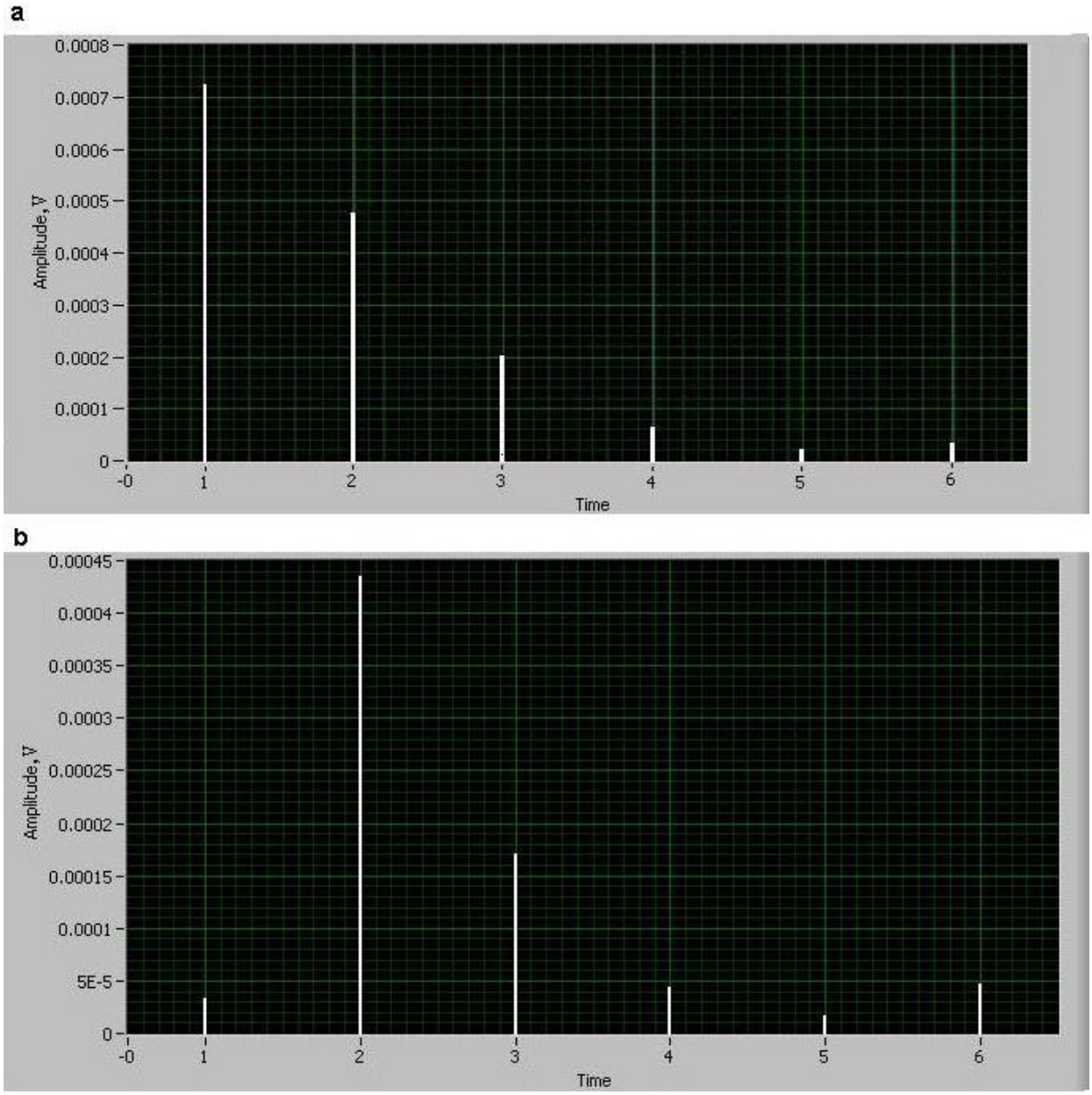


Рис. 3. a) Спектр температурного отклика образца на воздействие переменным давлением до компенсации; b) Спектр температурного отклика образца после компенсации

Целью настоящей работы было увеличение температурного диапазона и точности измерений КТР В качестве образца для испытания улучшенного варианта методики был выбран цезий. Несовершенная герметизация образца привела к проникновению газообразных примесей. Вследствие этого первые измерения отличались заметной нестабильностью, связанной с процессами реагирования цезия с газовой примесью. Полная герметизация в дальнейшем была обеспечена подтягиванием уплотняющих пружин измерительной ячейки. Но образец пришлось подвергнуть довольно длительной «тренировке», которая сводилась к прогреву образца и выдерживанию его при повышенных температурах. Контрольные измерения проводились и в процессе «тренировки». Температурный диапазон постепенно расширялся и по достижении воспроизводимости результатов в повторных измерениях были начаты тестовые испытания. «Тренировка» образца была необходима для того, чтобы отделить нестабильность результатов, вызванных нестабильностью аппаратуры, от той, которая была обусловлена изменением свойств образца. Поэтому разброс

точек следует рассматривать преимущественно как характеристику нестабильности аппаратуры. На данном этапе работы не ставилась задача получения абсолютных значений КТР. Наличие упомянутой газовой примеси затрудняло получение абсолютных результатов, которые можно было бы сравнивать со значениями КТР цезия, полученными из литературных данных по плотности цезия.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерений КТР цезия в относительных единицах представлены на Рис. 4а. Рисунок изображает несколько серий измерений в температурном диапазоне от комнатных до ~ 200^0C (473 К). В работе [4] температурный диапазон испытаний был существенно меньше: от 20^0 до ~ 40^0C. Отсутствие температурной зависимости КТР в исследуемом температурном диапазоне хорошо согласуется с соответствующим поведением КТР, вытекающим из расчетов этой величины по данным о плотности цезия [6].

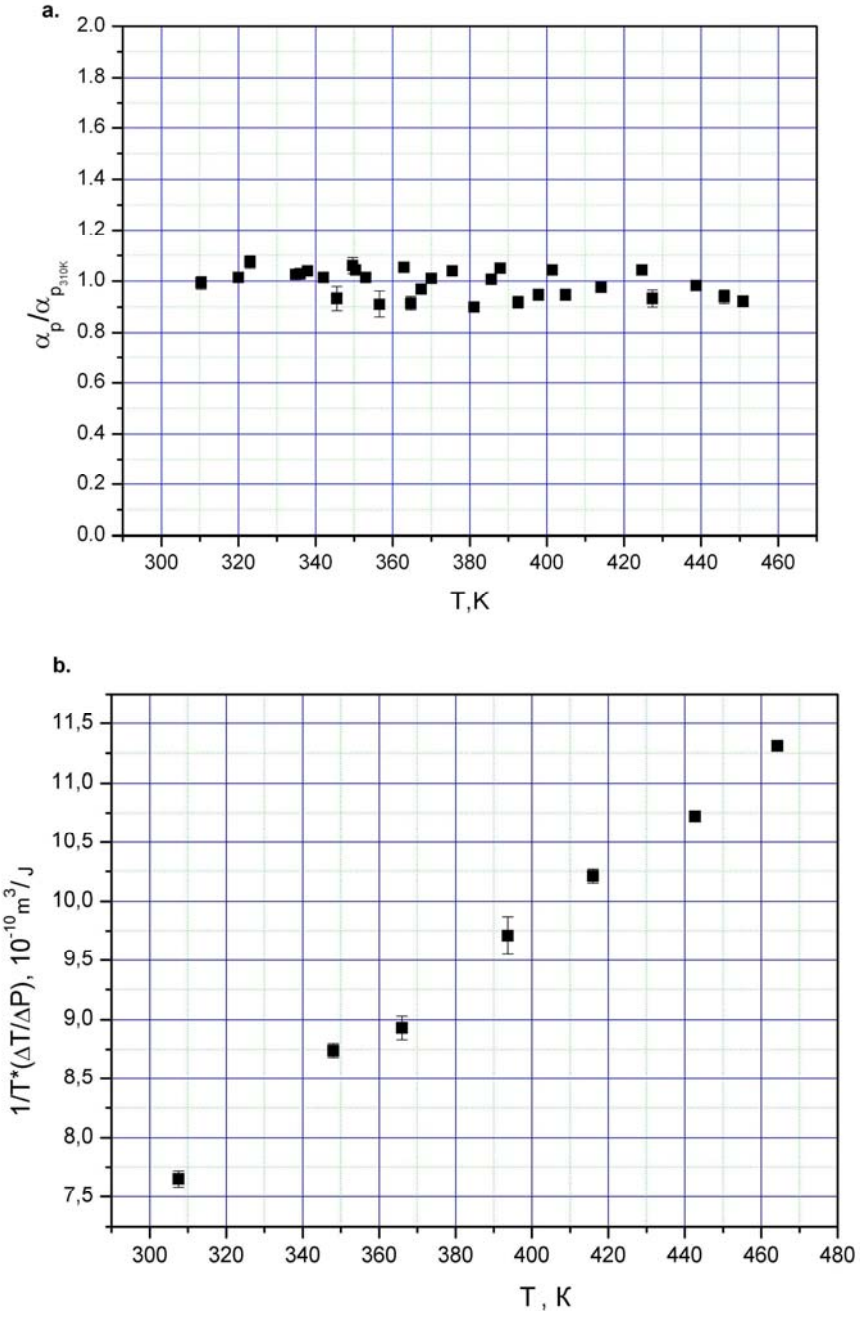


Рис.4. a) Температурная зависимость КТР жидкого цезия;
b) Температурная зависимость АТКД жидкого цезия.

Так как $\alpha_p = \gamma \cdot c_p \rho$, где $\gamma = \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ - адиабатический термический коэффициент давления (АТКД), c_p - удельная теплоемкость, ρ - плотность, то температурная зависимость α_p, как видно из формулы, представляет собой комбинацию температурных зависимостей АТКД и теплоемкости единицы объема. Описанная выше установка позволяет определять в относительных величинах γ и $c_p \rho$ раздельно. Ниже приводится полученная температурная зависимость АТКД того же образца жидкого цезия (рис. 4 b), для которого получена температурная зависимость КТР. Как видно из сравнения рис. 4 a и 4 b, характер температурных зависимостей для этих величин сильно различается. Слабая, практически едва заметная, температурная зависимость α_p является результатом компенсации сильно выраженных температурных зависимостей γ и $c_p \rho$, но имеющих противоположные знаки угла наклона.

Как было сказано, одной из трудностей на пути достижения высокой точности измерений КТР является наличие значительного числа гармонических составляющих в форме колебаний давления, создаваемых генератором периодической составляющей давления, описанным в [4]. Резервом дополнительного увеличения точности измерений является замена такого генератора на генератор с минимальным содержанием гармоник. Авторами созданы элементы конструкции, предварительные испытания которой дают уверенность в возможности реализации такого генератора. Намерение применить разрабатываемый метод для изучения структурных и фазовых переходов в жидкостях требует уменьшения случайной погрешности измерений до 2 %.

Список литературы:

1. *Благонравов Л.А.* О возможности измерения коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей компенсационным методом с использованием упруготермического эффекта. // Письма в ЖТФ, 1995, том 21, вып.24, с. 51-54.
2. *Благонравов Л.А., Карчевский О.О., Иванников П.В., Клепиков А.С.* Применение двойной модуляции при измерении коэффициента теплового расширения жидкостей. //Вестник Московского университета. Серия 3.Физика. Астрономия. (2003). №3. 17-21.
3. *Благонравов Л.А., Модхен Ф.* Измерение адиабатического термического коэффициента давления в периодическом режиме //Приборы и техника эксперимента. 1991. №4. С. 167.
4. *Благонравов Л.А., Карчевский О.О., Иванников П.В., Соболева А.В.* Опыт применения двойной модуляции в измерении коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2008. №1. С. 50-55.
5. Джеффри Тревис LabVIEW для всех Пер. с англ.-М.:ДМК Пресс; Прибор Комплект, 2004. 544с. Jeffrey Travis LabVIEW for Everyone. Prentice Hall, 2004 г .
6. *Кириллов П.Л., Денискина Н.Б.* Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей (справочные таблицы и соотношения). Обзор,ФЭИ-0291 М.: ЦНИИатоминформ, 2000,42 с.

УДК 536.423

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ

Липнягов Е. В., Ермаков Г. В., Перминов С. А.

Институт теплофизики УрО РАН
Россия, Екатеринбург

Для наблюдения вскипания перегретой жидкости использовано устройство, показанное на рис.1, и оснащенное скоростной видеокамерой. Жидкость перегревается в стеклянном капилляре, находящемся в термостате, который имеет окна для видеосъемки процесса вскипания. Состояния перегрева достигаются быстрым понижением давления, которое выше давления насыщения, соответствующего температуре термостата, до атмосферного давления. Скорость уменьшения давления выбирается так, чтобы атмосферное давление и температура жидкости в капилляре устанавливались одновременно. Величина наибольшего перегрева при атмосферном давлении составляет для н – пентана более 110 ^{o}C при нормальной температуре кипения н-пентана около 35 ^{o}C. В опыте измеряется время жизни жидкости в состоянии перегрева, которое является случайной величиной, поскольку основной причиной вскипания являются флуктуации. Одновременно производится съемка процесса вскипания. В зависимости от размера сканируемой площади частота кадров может изменяться от 5000 до 20000 кадров в секунду. Видеосъемка позволяет определить характер вскипания. Некоторые результаты съемки приведены на рис. 2.

Видно, что вскипание происходит на стенке капилляра, т.е. определяемая в описанных опытах температурная граница перегрева является гетерогенной. По этой причине близость ее к температуре, вычисляемой по классической теории гомогенного зародышеобразования, служит не доказательством правильности этой теории, а, наоборот, доказательством ее неправильности.

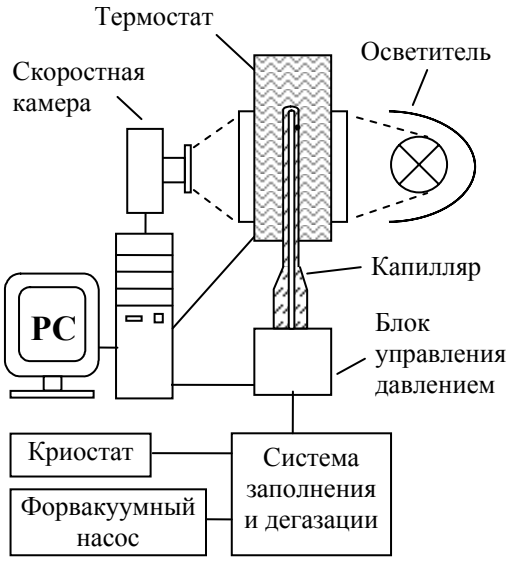


Рис. 1. Схема установки

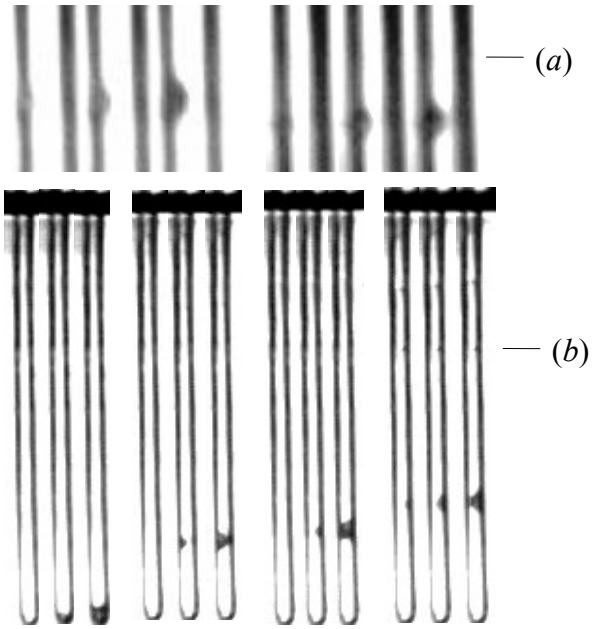


Рис. 2. Некоторые результаты видеосъемки. (*a*) – 19000 кадров в сек., (*b*) – около 5000

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 10-08-00540а, № НШ-5491.2010.8 и гранта Президиума УрО РАН 2010 г. поддержки молодых ученых.

УДК 538.953+539.89+536.424.1

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРИДАХ И ОКСИФТОРИДАХ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ В СТРУКТУРЕ

Флёров И. Н.[1,2], Горев М. В.[1,2], Tressaud A.[3], ЛапташН. М.[4]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН,
Россия, г. Красноярск
[2]Институт инженерной физики и радиоэлектроники СФУ,
Россия, г. Красноярск
[3]Institut de Chimie de la Matiere Condensee – CNRS,
France, Pessac Cedex
[4]Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Россия, г. Владивосток

Настоящая работа представляет собой обзор результатов исследования теплофизических свойств и устойчивости к внешнему и внутреннему давлениям исходных фаз фторных и фтор-кислородных соединений с общими химическими формулами $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ (пр.гр. *Fm-3m*; x: 0, 1, 2, 3) и $A_2MeO_2F_4$ (пр.гр. *Cmcm*). Основными элементами структуры таких соединений являются шестикоординированные полиэдры $[A'O_xF_{6-x}]$ и $[MeO_xF_{6-x}]$, которые могут быть упорядоченными или разупорядоченными в зависимости от катионного состава, что в свою очередь определяет как механизм и природу структурных фазовых переходов, так и особенности поведения теплоемкости, энтропии, теплового расширения и восприимчивости к гидростатическому давлению.

Присутствие в структуре анионов кислородных лигандов понижает их локальную симметрию и приводит к смещению центрального атома и появлению дипольного момента. Однако симметрия подавляющего большинства соединений, содержащих такие полярные группы, остается центросимметричной и только в некоторых из них, как правило, с атомарными катионами, при понижении температуры в результате фазовых переходов могут реализовываться сегнето- или антисегнетоэлектрические состояния. Механизм таких структурных превращений связан с небольшими смещениями атомов и соответствующие им изменения энтропии также оказываются невелики. $\Delta S/R \leq \ln 2$.

Разупорядочение кубической *Fm-3m* и ромбической *Cmcm* структур возможно путем замещения сферических катионов в неэквивалентных кристаллографических позициях на тетраэдрический ион аммония. В этом случае фазовые переходы сопровождаются значительными изменениями энтропии $\Delta S/R >> \ln 2$, но в большинстве соединений искаженные фазы становятся центросимметричными. Тем не менее, материалы, испытывающие сегнетоэластические превращения типа порядок-беспорядок, представляют практический интерес с точки зрения возможности реализации в них баро- и пьезокалорических эффектов, ассоциирующихся с поглощением или выделением тепла при изменении внешнего гидростатического давления или механических одноосных напряжений.

Сравнение интегральных параметров калорической эффективности с одной стороны сегнетоэластиков, с другой – сегнетоэлектриков и магнетиков свидетельствует о том, что некоторые из исследованных фторидов и оксифторидов могут рассматриваться в качестве перспективных твердотельных хладагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00062).

УДК 621.792.3:541.12.017

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СПЕЧЕННЫХ БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Заричняк Ю. П.[1], Орданьян С. С.[2]

[1]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
[2]Санкт-Петербургский технологический институт
Россия, Санкт-Петербург

Установление и объяснение природы аномальной зависимости. Бескислородные тугоплавкие соединения – металлоподобные и ковалентные – активно вовлекаются в создание новых керамических материалов, применяемых как для достижения более высоких физико-механических характеристик, так и для эксплуатации в экстремальных условиях в машиностроении, атомной технике, авиации, спецтехнике.

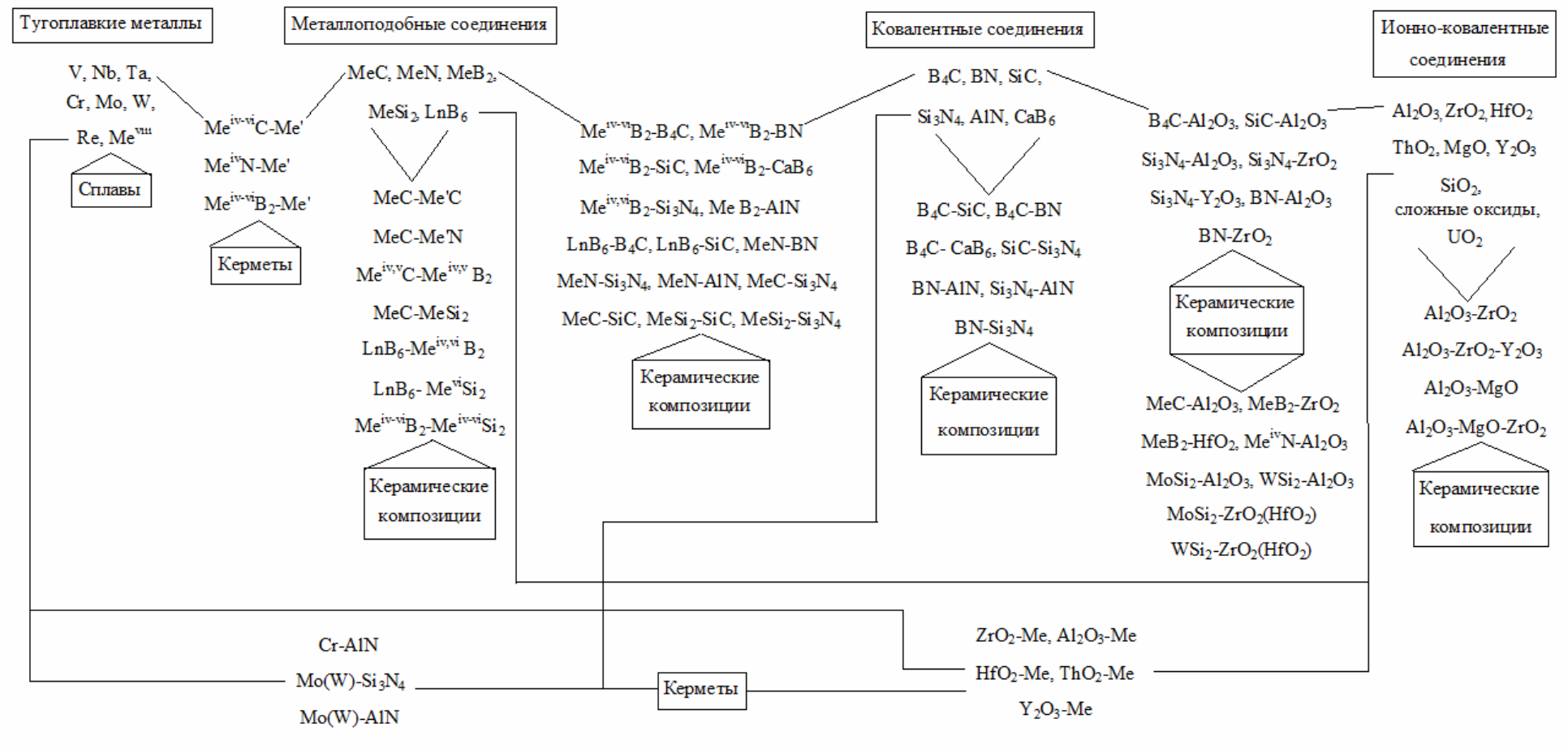
Развитие техники постоянно стимулирует создание новых материалов, в которых должен проявиться комплекс свойств, редко проявляемый одним веществом, такие решения удается находить при формировании композиционных (гетерофазных) материалов.

На примере эвтектических систем с диффузионно невзаимодействующими тугоплавкими компонентами, применяемыми для синтеза композиционных керамических материалов в высокодисперсном состоянии, показана возможность создания новой группы гетерофазных керамик с развитой межфазной границей (моделей эвтектик «грубого конгломерата») с аномальными концентрационными зависимостями физико-механических (предел прочности при изгибе и модуль упругости спеченных композиций, сверхпластичность – удлинение > 500 %. при растяжении, прочность и трещиностойкость) и теплофизических свойств (теплопроводность и температуропроводность) [1, 2, 3].

В литературе за последние десятилетия появилась информация о закономерностях взаимодействия между тугоплавкими соединениями, относящимся к различным классам, иными словами, о строении политермических разрезов $Me^{d'}X' – Me^{d'}X''$ в тройных системах $Me^{d'}$-X'-X'' (например, диаграммы состояния типов $Me^{d}C$-$Me^{d}B_2$, $M^{IV}N$-$Me^{IV}B_2$, $Me^{d}C$-SiC и др.).

Важно отметить, что большинство указанных систем описываются диаграммами состояния эвтектического типа. Так системы Me'C(N)-Me'' [2], Me'B_2-Me'' [3], $Me^{d}B_2$ [4], $Me^{d}N$-$Me^{d}B_2$ [5], LnB_6-$Me^{d}B_2$ [6], B_4C-$Me^{d}B_2$ [7], SiC-$Me^{d}B_2$ [8], SiC-$Me^{d}C$ [9] – эвтектические. Авторы этих публикаций установили закономерности изменения состава и температуры эвтектик в зависимости от важнейших параметров электронного строения компонентов. Эти системы легли в основу создания большого числа разнообразных композиционных керамик и направленно закристаллизованных, так называемых, «керамических эвтектик», рис. 1.

Рис. 1. Классификация квазибинарных систем с участием тугоплавких веществ, используемых при создании композиционных керамических материалов



При кристаллизации эвтектик образующиеся межфазные границы должны характеризоваться минимальной энергией, что предопределяется их специальным строением. В частности, для систем MeC(MeN)-MeB_2, представленных кубическими и гексагональными кристаллами, возможно формирование почти идеальной (когерентной) межфазной границы при сопряжении плоскостей $\{111\}_{MeC}$ и $\{001\}_{MeB2}$, т.е. плоскостей с максимальной поверхностной энергией σ_{hkl}.

Существующие метод плазмохимического синтеза (ПХС) тугоплавких соединений позволяют получать порошки с дисперсностью, достаточной для создания спеченных моделей эвтектик.

В этом плане следует выделить систему TiN-AlN, в которой как отдельные компоненты, так и смеси могут быть получены методами ПХС. Эта система представляет интерес для создания большой группы керамик различного назначения – конструкционной, износостойкой, включая тела качения для шарикоподшипников, резистивной, так как представлена высокоэлектропроводным TiN и диэлектриком AlN (различие проводимости достигает 19 порядков).

Несмотря на существенное различие природы химической связи и вероятное строение диаграммы состояния как системы с невзаимодействующими компонентами (без эвтектики), при спекании смеси порошков с d < 0,1 мкм также возможно образование специальных границ в результате сопряжения плоскостей $\{111\}_{TiN}$ и $\{0001\}_{AlN}$, в которых межатомные расстояния ***Ti-Ti*** (0,303 нм) и ***Al – Al*** (0,309 нм) соответственно различаются незначительно.

Полученные нами данные о структуре и свойствах позволяют утверждать, что поведение при спекании высокодисперсных смесей этой системы подобно таковым в системах MeC-MeB; концентрационная зависимость свойств композиций изменяется, как и у моделей истинных эвтектик.

Наиболее простым и распространенным способом изготовления композитов из тугоплавких компонентов является метод порошковой технологии – керамический. К настоящему моменту созданы разнообразные варианты этой технологии, позволяющей получать сложные керамические изделия из микро – и нанодисперсных порошков различных веществ в широком диапазоне изменения размеров частиц $10 – 10^6$ нм /1,2/.

На рис 2 представлены различные виды зависимости теплопроводности от концентрации компонентов макро- (d > 1 мм), микро- (1 < d < 100 мкм) дисперсные системы линия 1, нанодисперсные системы (1 < d < 100 нм) линия 3 и субнанодисперсные системы (< 1 нм) линия 2 /7–14/

Вработах /7–14/ показано, что вид концентрационной зависимости определяется совокупностью размерных, физико-химических факторов и технологией синтеза гетерогенной системы – композиционного материала или сплав (статически или динамически прессования порошковых компонентов, спекания в твёрдой фазе или с участием расплавленной фазы, сплавлением).

Гетерогенные системы с тугоплавкими компонентами диффузионно невзаимодействующими в твёрдом состоянии и эвтектические сплавы относятся к группе «механических смесей » с размерами неоднородностей в макро- (d > 1 мм) и микро- (1 < d < 100 мкм) диапазонах. Зависимость теплопроводности и электропроводности механических смесей имеет монотонный характер вогнутый к оси объёмной концентрации компонентов **v*Bi*** (кривые I-3 на рис 2).

Компоненты гетерогенных систем относящихся к группе непрерывных или ограниченных (в области растворимости) твёрдых растворов перемешаны на уровне атомов, молекул (суб-нанометровый диапазон). Зависимость теплопроводности и электропроводности непрерывных твёрдых растворов имеет экстремальный характер с явно выраженным минимумом вблизи эквиатомной, эквимолекулярной концентрации компонентов **x*i*** (линия 4 на рис 2).

Можно было ожидать, что концентрационная зависимость теплопроводности гетерогенных структур компоненты которых перемешаны на промежуточном уровне, будет расположена между вышерассмотренными крайними случаями, т. е между кривыми 1 и 2 на рис 2.

Однако в работах [2, 6] было установлено, что концентрационная зависимость теплопроводности исследуемой группы гетерофазных керамик с развитой межфазной границей (моделей эвтектик «грубого конгломерата») отличалась от вышерассмотренных (линии 3 на рис. 2) с локальным превышением или общим максимумом эффективной теплопроводности по отношению к композиционным материалам из группы механических смесей.

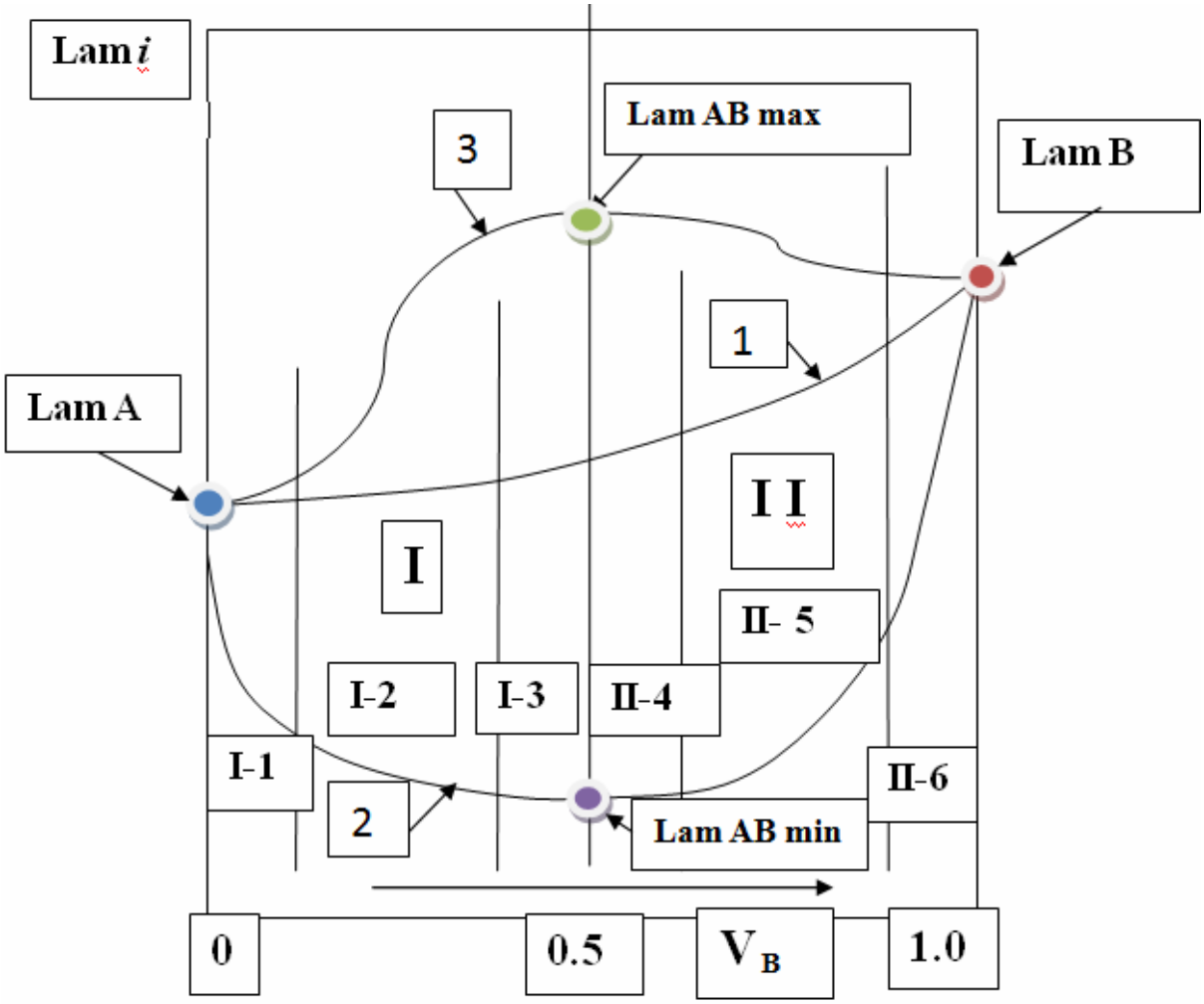


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности бинарных гетерогенных систем различной природы, характера структуры и взаимодействия компонентов:
1 – механические смеси на макро- и микро- уровне, 2 – непрерывные твёрдые растворы замещения – компоненты перемешаны на суб-нано уровне (< 1 нм), 3- эвтектики «грубого конгломерата») с аномальной концентрационной зависимостью

Качественное объяснение физической природы аномального вида концентрационных зависимостей предложено в работах [1, 2].

Особенности уплотнения гетерофазных систем – композиционных керамик в эвтектических системах с исходными частицами размерами 0,1…0,3 мкм при $T > 0{,}6\ T_{эвт}$ проявляются в том, что близкие к эвтектике составы демонстрируют заметно большую скорость уплотнения. Такие частицы, полученные виброизмельчением, характеризуются не только высокой удельной поверхностью, но и присутствием заметного количества дислока-

ций, зависящих от природы соединений, т. е. повышенной поверхностной «активностью» [2]. Это объясняется тем, что на разноименных контактах малых частиц развиваются существенно более мощные диффузионные потоки, обеспечивающие проскальзывание частиц (уплотнение) и аккомодацию (подстройку) соприкасающихся решеток двух разнородных частиц компонентов.

Учитывая различие в межатомных расстояниях Me-Me в этих соединениях, можно ождать, что межфазные границы будут характеризоваться присутствием так называемых дислокаций несоответствия. При таких малых размерах зерен в сплаве (<1 мкм) внутренние объемы этих соединений с превалирующей долей ковалентной связи должны характеризоваться малой плотностью дислокаций (или их отсутствием) и высокой («справочной») твердостью. Следует отметить, что в металлических системах эвтектики при низких температурах демонстрируют более высокую твердость по сравнению с чистыми металлами, что связано с проявлением в металлах преимущественно внутризеренного скольжения дислокаций и торможения последних у границ зерен [10]. Этот эффект позволяет целенаправленно использовать его при разработке материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях быстрой смены температур (особенно регламентированной скорости нагрева), предполагая, что процессы граничной микропластической деформации будут способствовать релаксации возникающих термических напряжений. Следовательно, по структуре планируемый гетерофазный спеченный керамический материал должен приближаться к таковой у эвтектик, что реализовать сложно. Однако сопоставимые по развитости межфазных границ спеченные композиции (гетерофазные керамики) можно создавать, ориентируясь на применение ультрадисперсных (наноразмерных) порошков с d = 20…60 нм. Естественно, моделирование эвтектических структур следует считать условностью, однако приближение к «эвтектикам грубого конгломерата» (по А. А. Бочвару) возможно. Так, ранее [11-16], используя субмикронные порошки карбидов MeC и боридов MeB_2, LaB_6, получили спеченные при T ~ 2000°C композиционные материалы, например в системах TiC-TiB_2 ($T_{эвт}$ = 2650 °C), ZrC-ZrB_2 ($T_{эвт}$ = 2850 °C), ZrB_2-LaB_6 ($T_{эвт}$ = 2470 °C) и в других системах во всем концентрационном интервале и изучены их наиболее важные структурно-чувствительные физико-механические характеристики.

Характерной особенностью структуры спеченных до равной пористости гетерофазных о(ектов (П ~ 2+3 %) является примерное равенство размеров частиц компонентов в интервале 25-75 об. % (2-4 мкм). При спекании монопорошков каждого из исходных компонентов размер частиц обеих фаз при спекании заметно возрастает до 12…16 мкм. Взаимная «экранирующая» роль фаз, препятствующих росту зерен каждой из них, очевидна. Спекание гетерофазной (двухкомпонентной) смеси в этом интервале концентраций (при равенстве размеров исходных частиц фазовых составляющих) происходит на фоне развитой сети межфазных границ, являющихся стоками вакансий.

В конечном итоге при свободном спекании формируется структура, «суммирующая» свойства двух тесно «подогнанных» каркасов, этом этапе и возможно формирование специальных «особых» (когерентных, полукогерентных) границ. Большую роль в их формировании играют процессы взаимного поворота частиц, трудно реализуемые с ростом размера тиц ($d_{исх}$ >> 1 мкм) и при приложении внешних сил. Рост размера контактирующих частиц требует существенного возрастания времени, необходимого для диффузионного переноса масс в зоне контакта и разворота частиц. Внешние силы препятствуют такому развороту, обеспечивая возникновение обычных большеугловых границ [4].

Следовательно, при «силовом» (импульсном, динамическом) компактировании (без необходимой диффузионной подстройки границ) и «свободном» спекании, могут возникать различные по строению, почти «идеально контактирующие на границе раздела» (взаимопроникающие, «mutually penetrated») решетки из двух разноименных компонентов структура и свойства каждой подрешётки близки к структуре и свойствам монокристаллов компонентов.

Модель исследуемой группы гетерогенных систем и методика расчёта эффективной теплопроводности. Для разработки модели структуры и приближенного метода расчёта теплопроводности воспользуемся опытом и рекомендациями работ [7, 8] и представим рассматриваемую бинарную гетерогенную систему А-В на рис. 2 как квазитройную с переменным составом компонентов компонентами А, В и компонентом АВ соответствующим структуре двух взаимопроникающих подрешёток с когерентными или полукогерентными границами фаз, микроструктура которых приближается к монокристаллическому состоянию каждого из исходных компонентов при v A= v B = *0.5*.

Третьим «компонентом» в исследуемых системах является каркасная структура, образующаяся в области равных объёмных концентраций компонентов (vA = vB = 0.5) в результате активного проявления диффузионного взаимодействия на межфазных границах контактирующих наночастиц исходных компонентов переходящих в особое состояние – с когерентными или полукогерентными границами фаз, микроструктура которых приближается к монокристаллическому состоянию каждого из исходных компонентов. Приближение к монокристаллическому состоянию каждого из компонентов уменьшает рассеяние фононов на границах разнородных контактирующих частиц и приводит к росту теплопроводности каждого из контактирующих компонентов и, как следствие, локальному превышению над теплопроводностью механической смеси или общему максимуму эффективной теплопроводности композиционного материала.

Тогда в диапазоне **I** объёмных концентраций ($0 < v_{B} < 0.5$) гетерогенную систему будем рассматривать как бинарную механическую смесь компонента А с теплопроводность ***Lam A*** и компонента АВ с теплопроводностью ***Lam*** $_{AB}$ соответствующую теплопроводности системы с $v_{A} = v_{B} = 0.5$.

В диапазоне **II** ($0.5 < v_{B} < 1$) гетерогенную систему будем рассматривать как бинарную механическую смесь компонента АВ с теплопроводностью ***Lam*** $_{AB}$ и компонента В с теплопроводностью ***Lam*** $_{B}$.

Теплопроводность компонентов А и В берётся из справочных данных. Теплопроводность компонента АВ берётся либо из эксперимента (более достоверное значение) [2], либо рассчитывается, при наличии справочных данных, как теплопроводность ***Lam***$_{AB}$ **max max** (максимально возможное значение) механической смеси двух монокристаллических компонентов А и В с эквиобъёмной концентрацией.

Рассмотрим теперь методику расчёта в диапазоне **I-1** ($0 < v_{B} <$ (0.075–0.1). В процессе спекания компонентов А и В на границе раздела между ними образуется области с когерентными (полукогерентными) границами которые при малой объёмной концентрации распределены в матричном компоненте А в виде неконтактирующих вкраплений квазикомпонента АВ. Объёмная доля вкраплений квазикомпонета АВ (приведённая объёмная концентрация v $_{AB}$ пр) определяется соотношением

$$v_{AB}\ пр = 2\ v_{B}. \qquad (1)$$

Эффективная теплопроводность Lam eff структур с вкраплениями в диапазоне приведенных концентраций $0 < v_{AB}$ пр < (0.15–0.2) рассчитывается по любому из множества соотношений для данной структуры, например по формуле Оделевского В.И [10]

$$Lam\ эфф = Lam\ матр\ (1 - v_{AB}\ пр/((1 - Lam\ от)^{-1} - (1 - v_{AB}\ п)/3)), \qquad (2)$$

где $Lam\ матр = Lam\ A$, $Lam\ вкр = Lam_{AB}$, $Lam\ отн = Lam\ вкр/Lam\ матр$.

Матричный компонент является доминирующим (по влиянию на эффективную теплопроводность) по отношению к вкраплениям.

В диапазоне **I-3** (0.8-0.85) < v $_{AB}$ пр < 1 ($0.4 < v_{B} < 0.425$) на рис. 2 гетерогенная структура представляет собой матрицу квазикомпонента АВ с неконтактирующими вкрениями исходного компонента А. Эффективная теплопроводность Lam eff структуры с вкраплениями А рассчитывается также по формуле (2) с соответствующей заменой индексов компонентов – доминирующего матричного компонента и вкраплений, а именно

$$Lam\ матр\ =\ Lam_{AB}\ ,\ Lam\ вкр = Lam\ A\ ,\ \ Lam\ отн =\ Lam\ вкр\ /\ Lam\ матр$$

В диапазоне **I-2** (0.15–0.2) < v_{AB} пр < (0.8–0.85) на рис. 2 гетерогенная структура представляет собой бинарную хаотическую смесь геометрически равноправных компонентов А и АВ эффективную теплопроводность которой можно рассчитать по соотношению [14]

$$Lam\ эфф = Lam_A\ (1 - v_{AB}\ пр\ )^2\ + Lam_{AB}\ (v_{AB}\ пр)^2 +$$

$$+\ 4\ v_{AB}\ пр\ (1 - v_{AB}\ пр\ )\ Lam_A\ \ Lam_{AB}/(Lam_A + Lam_{AB}\ ) \qquad (\ 3\ )$$

В диапазоне **II-1** на рис. 2 ($0.5 < v_B < 1$) гетерогенная система рассматривается как бинарная механическая смесь компонента АВ с теплопроводностью Lam_{AB} и компонента В с теплопроводностью Lam_B. В диапазоне **I-4** $0.5 < v_B < 0.575 – 0.6$ на рис. 2 гетерогенная структура представляет собой матрицу квазикомпонента *AB* с неконтактирующими вкраплениями исходного компонента В. Эффективная теплопроводность Lam eff структуры с вкраплениями В рассчитывается также по формуле Оделевского В.И. [10] с соответствующей заменой индексов компонентов – доминирующего матричного компонента и вкраплений, а именно

$$Lam\ матр\ =\ Lam_{AB}\ ,\ Lam\ вкр = Lam\ \ ,\ \ Lam\ отн =\ Lam\ вкр\ /\ Lam\ матр,$$

$$Lam\ эфф = Lam\ матр\ (1 - v_B\ пр\ /((1 - Lam\ отн)^{-1}\ - (1 - v_B\ пр\ )/3\ )) \qquad (4\ )$$

$$v_B\ пр = 2\ (v_B\ -\ 0.5)$$

В диапазоне II-3 на рис. 2 (0.9 – 0.925) < vB < 1 гетерогенная система представляет собой матрицу исходного компонента В с теплопроводностью Lam B. с неконтактирующими вкраплениями квазикомпонента с теплопроводностью Lam AB. Эффективная теплопроводность Lam eff структуры с вкраплениями АВ рассчитывается также по формуле Оделевского В.И. [10] с соответствующей заменой индексов компонентов – доминирующего матричного компонента и вкраплений, а именно

$Lam\ матр = Lam\ B,\ \ Lam\ вкр = Lam_{AB},\ \ Lam\ отн =\ Lam\ вкр/Lam\ матр,$

$$v_{AB}\ пр = 2\ (1 - v_B)$$

$$Lam\ эфф = Lam\ матр\ (1 -\ v_{AB}\ пр\ /\ ((1 -\ Lam\ отн\ )^{-1}\ - (\ 1\ -\ v_{AB}\ пр)\ /3)).$$

И наконец, в диапазоне **II-2** (0.575 – 0.6 < v_B < (0.8–0.85) на рис. 2 гетерогенная структура представляет собой бинарную хаотическую смесь геометрически равноправных компонентов ***AB*** и ***B*** эффективную теплопроводность которой можно рассчитать по соотношениям [14]

$$v_B\ пр = 2\ (\ v_B - 0.5)$$

$$Lam\ эфф = Lam_{AB}\ \ (1 - v_B\ пр\ )^2\ + Lam_B\ (\ v_B\ пр\ )^2 +$$

$$+ 4 \, v_{B\,пр} (1 - v_{B\,пр}) \, Lam_{AB} \, Lam_{B} / (Lam_{AB} + Lam_{B}) \qquad (3)$$

В соответствии с принципами теории обобщённой проводимости проведена проверка полученных соотношений на предельные переходы

Если v_B =0, то из для диапазона I-1 по формуле (3) получаем очевидное *Lam эфф= Lam $_A$; при* v_B = 0.5 для диапазонов **I-3** и **I-4** получаем *Lam эфф= Lam AB;* при v_B = 1.0 для диапазона **I-6** получаем очевидное *Lam эфф= Lam $_B$.*

Сравнение результатов расчётов с экспериментальными данными полученными в работах [2, 6] на рис. 3 и 4 показывает качественное и приемлемое количественное соответствие расчетов по предлагаемой модели и методики с измеренными значениями. Предложенная модель и методика расчёта могут быть использованы для прогнозирования теплопроводности спеченных бинарных нанодисперсных композиционных материалов с бескислородными тугоплавкими компонентами из группы гетерофазных керамик с развитой межфазной границей (моделей эвтектик «грубого конгломерата») для материалов новой техники работающих в условиях экстремальных температур.

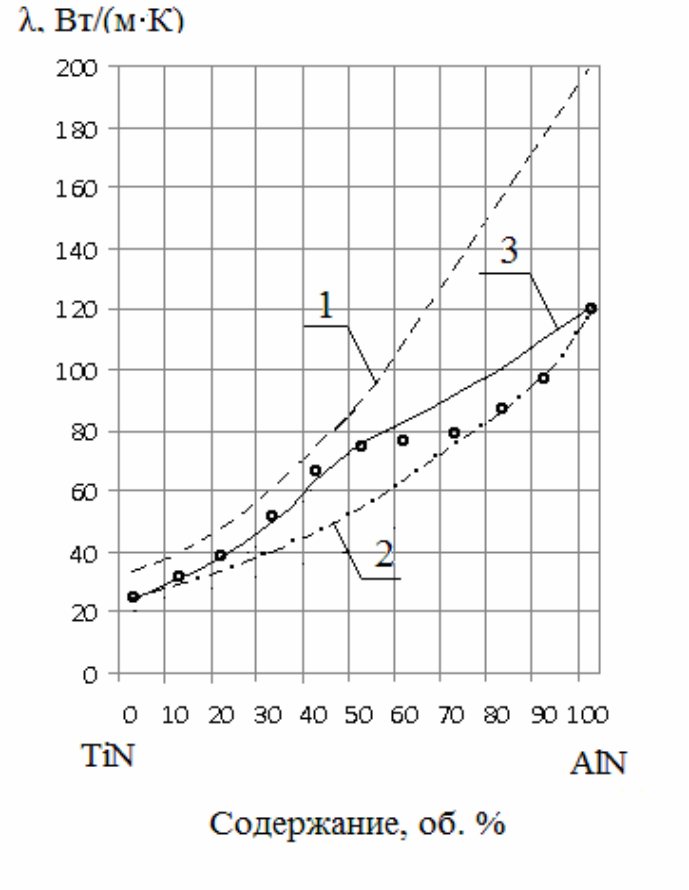


Рис 3 Теплопроводность керамических компогзитов TiN-AlN.
1 – Механическая смесь монокристаллоических компонентов,
2 – Механическая смесь поликристаллических компонентов
3 – Расчётные и экспериментальные значения теплопроводности аномальной концентрационной зависимости

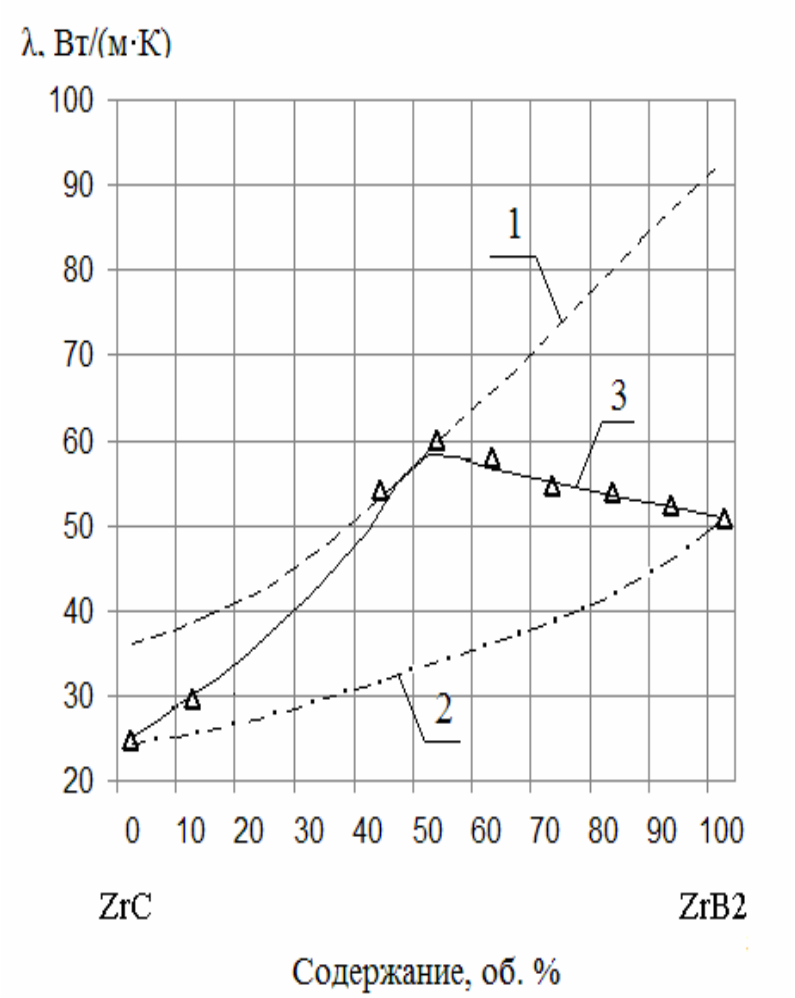


Рис 4 Теплопроводность керамических компогзитов ZrC –ZrB2.
1 – Механическая смесь монокристаллоических компонентов,
2 – Механическая смесь поликристаллических компонентов
3 – Расчётные и экспериментальные значения теплопроводности
аномальной концентрационной зависимости

Условные обозначения

П – пористость в %; v_A, v_B , v_{AB} – объёмные доли компонентов А и В и квази-компонента АВ; $v_{AB\ пр}$ – приведённая объёмная концентрация квази-компонента АВ в диапазоне I на рис 2 ($0 < v_B < 0.5$); *Lam A, Lam B, Lam AB* – теплопроводность исходных компонентов А и В и квази-компонента АВ; *Lam eff* - АВ эффективная теплопроводность бинарной гетерогенной системы; *Lam матр*, *Lam вкр* - теплопроводность матричного компонента и вкраплений; *Lam отн* – относительная теплопроводность вкраплений.

Литература

1. Орданъян С. С. Физико-химический базис создания композиционных керамических материалов на основе тугоплавких соединений // Огнеупоры. - 1992. -№9-10.-С. 10-14.

2. Орданьян С. С., Унрод В. И. Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции. // Новые огнеупоры, 2005, № 7 , с 42 -46.

3. Кац С. М., Орданъян С. С, Унрод В. И. Ползучесть сплавов систем ZrC-ZrB_2 и TiC-TiB2 при сжатии / Порошковая металлургия. - 1981. - № 12. - С. 70-75.

4. Орданьян С. С, Степаненко Е. К., Соколов И. В. Особенности уплотнения при спекании двухфазных порошков МеС-$МеВ_2$ // Порошковая металлургия. - 1986. -№ 6. - С. 24-27.

5. Херман Г., Глейтпер Г., Бэро Г. Атомная структура межзеренных границ. - М.: Мир, 1978. - с. 180-197.

6. Фридляндер Б. Н., Нешпор В. С, Орданъян С. С, У; род В. И. Тепло- и температуропроводность бинарных сплавов системы ZrC-ZrB_2 при высоких температурах; // Теплофизика высоких температур. - 1979. Т. 17. №6. - с. 1210 -1216.

7. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.\\ Физматгиз, 1962, 800 с. с илл.

8. Вертоградский В.А. Экспериментальное исследование тепло – и электропроводности тугоплавких металлов и их бинарных сплавов. Автореферат кандидатской диссертации. М., МЭИ,1972, 27 с. с илл.

9. Оделевский В.И. Расчёт обобщённой проводимости гетерогенных систем. – ЖЭТФ, 1951. Т. 21, вып.6, с.667-685 с илл.

10. Дулънев Г.Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. - Л.: Энергия, 1974. – 264 стр.

11. Заричняк Ю. П. Теплопроводность бинарных твёрдых растворов Ti-Zr, Ti-Hf, Zr- Hf, Известия ВУЗов, Приборостроение, Ленинград, 1976, v.19, N5, с.113-123.

12 Дульнев Г.Н., Заричняк Ю. П. Прогнозирование теплофизических и механических свойств смесей и композицонных материалов. V-я Европейская конференция по теплофизическим свойствам твёрдых тел, Москва, 1976.

13. Заричняк Ю. П. Теплофизические свойства сплавов редкоземельных элементов Y- Dy – Gd -Ho, Всесоюзная конференция по металлургии, Атомная энергия и техника, АН СССР, Москва, 1977.

14. Заричняк Ю.П. Структура, теплофизические свойства и характеристики композиционных материалов и сплавов, Автореферат диссертации, докт. из.-мат. наук, Инст. теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1989.

УДК 621.763:621

КЕРАМИКА С ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ВЫШЕ, ЧЕМ У МЕДИ – МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?

Гордеев С. К.[1], Заричняк Ю. П.[2], Корчагина С. Б.[1], Ральченко В. Г.[3], Попович А.Ф.[4]
[1] ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов»
[2] СПбГУ Институт точной механики и оптики
Россия, Санкт-Петербург
[3] Институт общей физики РАН
(Россия, г. Москва)
[4] Институт радиофизики и электроники РАН
(Россия, г. Фрязино)

Известно, что карбидные материалы отличаются хорошей совокупностью механических и физико-химических свойств и все больше используются в технике. Особое место среди карбидных материалов занимают карбидокремниевые керамики, как спеченные (SSiC - Sintered SiC), так и реакционносвязанные (Reaction Bounded SiC), обладающие низкой плотностью, хорошими механическими свойствами, высокими твердостью и износостойкостью, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), устойчивостью на воздухе при высоких температурах. Такое сочетание свойств карбидокремниевых керамик обеспечивает им заметные преимущества по удельным механическим характеристикам. Дальнейшее улучшение свойств SiC-керамик идет по пути их армирования, например, нитевидными кристаллами и волокнами [1].

Сопоставление свойств SiC-керамик и других материалов показывает, что алмаз является одним из наилучших армирующих материалов для SiC-керамик (таблица 1). Алмаз обладает отличными механическими и теплофизическими свойствами, заметно превосходящими карбид кремния. Именно поэтому армирование SiC-керамик алмазными частицами должно привести к получению композитов с хорошим сочетанием упругости, теплопроводности, твердости и износостойкости, которые могут найти эффективное применение на практике.

Таблица 1. Свойства карбидных керамик и алмаза [2,3]

	SSiC	**RBSiC**	**Алмаз**
Плотность, г/см^3	3,15	3,1	3,5
Модуль упругости, ГПа	420	400	1100
Твердость, ГПа	25	23	100
Теплопроводность,Вт/(м К)	80	150	700-2000
ТКЛР, 10^{-6}/К	4	4	1,5

В последние годы нами созданы керамические композиционные материалы алмаз – карбид кремния, получившие название АКК «Скелетон». На рис. 1 представлена микроструктура полученного материала. Структура композитов включает в себя алмазные зерна, связанные карбидокремниевой матрицей, и небольшие по объему включения кремния. Алмазные зерна, для обеспечения высокого содержания алмаза, как правило, имеют разные размеры: используется смесь крупных и мелких частиц алмаза.

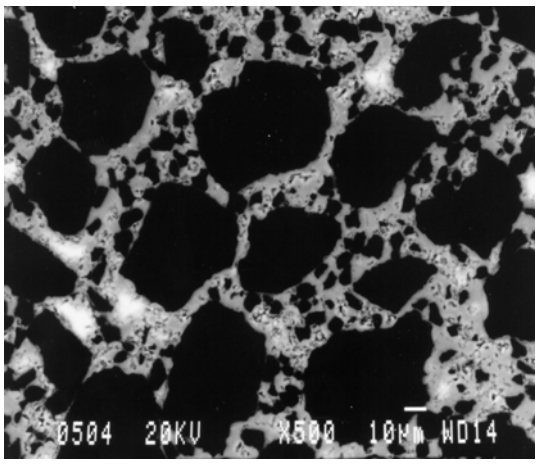


Рис. 1. Микроструктура композита алмаз – карбид кремния.

Фотография показывает взаимосвязь фаз: алмаз(черный), карбид кремния(серый), кремний (белый).

По разработанной технологии из АКК «Скелетон» могут быть изготовлены изделия различных составов и форм, предназначенные для использования в различных областях техники (рис. 2).



Рис. 2. Детали из АКК «Скелетон»

Математическое моделирование теплопроводности композиционных материалов алмаз – карбид кремния.

АКК «Скелетон» обладает низкой электрпроводностью – его удельное электросопротивление 10-100 (мОм м). Поэтому в материале в основном реализуется фононный механизм теплопроводности, определяемый быстрой передачей колебаний кристаллической решетки (фононов) во входящих в его структуру фазах.

Способ получения материала, основанный на частичном химическом преобразовании поверхности алмазных зерен в карбидокремниевую матрицу, обусловливает эпитаксиальное сочетание кристаллических решеток алмаза и SiC-матрицы и, как следствие, очень слабое рассеяние фононов на границе их раздела. Именно за счет этого обеспечивается высокая теплопроводность материала в целом.

Расчеты теплопроводности двухфазных композиционных материалов дисперсные частицы/матрица описаны в ряде работ [4] и предложены аналитические выражения для расчетов. Однако композит алмаз – карбид кремния включает в себя дисперсные фазы

различного состава и различной теплопроводности: кремний, крупные и мелкие алмазные частицы. При этом теплофизические свойства крупных и мелких алмазных зерен могут отличаться. Таким образом, можно рассматривать композит, как четырехфазный материал.

Расчет теплопроводности такого материала может быть осуществлен с использованием подхода, предложенного проф. Ю.П.Заричняком. Расчет осуществляется поэтапно. Сначала рассматривается гипотетический композит, состоящий из карбидокремниевой матрицы с мелкими алмазными частицами, и рассчитывается его теплопроводность. Затем этот композит рассматривается как матрица (с известной теплопроводностью) для композиционного материала, содержащего крупные алмазные зерна, и проводится расчет его теплопроводности. Наконец, на третьем этапе, используя значение теплопроводности композиционного материала карбид/алмаз, рассчитывают теплопроводность композита, содержащего кремний. Тем самым завершают расчет.

Приведенная схема расчета в нашем случае описывается следующими поэтапными соотношениями:

1. Композит карбид кремния/мелкий алмаз.

Объемное содержание частиц алмаза в этом гипотетическом материале равно:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_{AM}}{\varphi_{AM} + \varphi_{SiC}}, \tag{1}$$

где φ_{AM} и φ_{SiC} – объемное содержание мелкого алмаза и SiC в композите.

Теплопроводность такого материала можно описать выражением [4]:

$$\lambda_1 = \lambda_{SiC} \cdot \frac{1 + (\lambda_{DF} / \lambda_{SiC} - 1) \cdot \varphi_1^{2/3}}{1 - (\lambda_{DF} / \lambda_{SiC} - 1) \cdot \varphi_1^{2/3} \cdot (1 - \varphi_1^{1/3})} \tag{2}$$

2. Гипотетический композит (карбид кремния/мелкий алмаз)/крупный алмаз.
Объемное содержание крупных алмазных зерен равно:

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_{AK}}{\varphi_{AK} + \varphi_{AM} + \varphi_{SiC}}, \tag{3}$$

где φ_{AK} – объемное содержание крупных алмазных зерен в композите.

Теплопроводность композита:

$$\lambda_2 = \lambda_1 \cdot \frac{1 + (\lambda_{BC} / \lambda_1 - 1) \cdot \varphi_2^{2/3}}{1 - (\lambda_{DC} / \lambda_1 - 1) \cdot \varphi_2^{2/3} \cdot (1 - \varphi_2^{1/3})}. \tag{4}$$

3. Композит (карбид кремния/алмаз)/кремний.

Это реальный композит по отношению к которому проводится расчет. Поэтому объемная доля кремния в нем известна - φ_{Si}.

Теплопроводность композита будет равна:

$$\lambda_3 = \lambda_2 \cdot \frac{1 + \lambda_{Si} / \lambda_2 - 1) \cdot \varphi_{Si}^{2/3}}{1 - (\lambda_{Si} / \lambda_2 - 1) \cdot \varphi_{Si}^{2/3} \cdot (1 - \varphi_{Si}^{1/3})}. \tag{5}$$

Уравнение теплопроводности λ_3 описывает реальный композиционный материал АКК «Скелетон» в целом.

Вышеприведенные соотношения были использованы для создания компьютерной программы «Композит» для расчета теплопроводности разрабатываемых материалов. Исходными данными для компьютерного расчета являются состав материала – объемные содержания различных фаз и их теплопроводности. Программа позволяет быстро оценивать

тенденции изменения теплопроводности композитов при изменении входных параметров. Кроме того, программа осуществляет графическое построение зависимостей теплопроводности от какого-либо параметра материала: теплопроводности или объемного содержания одной из фаз, что существенно упрощает нахождение оптимальных составов.

На рисунке 3 изображено «окно» программы «Композит» с проведенным расчетом.



Materials	Volume content, vol.%	T.Conductivity, W/(m*K)
Diamond (D), coarse grains	21	1200
Diamond (D), fine grains	32	800
Silicon carbide (SiC)	37	100
Silicon (Si)	10	150
Composition (D+SiC+Si)	100	382.763

Рис. 3. Результаты компьютерного расчета по программе «Композит».
Зависимость теплопроводности материала от объемного содержания алмаза.

Модельные расчеты теплопроводности композиционных материалов алмаз – карбид кремния.

Основной сложностью расчета с использованием программы «Композит» является выбор для расчета правильных значений теплопроводности различных фаз материала.

Так известно, что теплопроводность алмаза может изменяться в диапазоне 600-2000 Вт/(м К) в зависимости от его структурного совершенства [3]. Наивысшие значения характерны для природных алмазов высокого качества. Синтетические алмазы, используемые в работе, имеют более низкие значения теплопроводности.

Теплопроводность карбида кремния также существенно зависит от его структуры и наличия дефектов. У совершенных монокристаллов карбида кремния теплопроводность может достигать 500 Вт/(м К). Для карбида кремния технического эта величина ниже 60 Вт/(м К) [2]. Теплопроводность кремния – 150 Вт/(м К) [5].

Нами были проведены расчеты с использованием различных значений теплопроводности фаз, входящих в композит алмаз – карбид кремния. Рассчитанные значения сопоставлялись с экспериментальными результатами измерения теплопроводности. Было установлено, что наилучшее соответствие расчетов и эксперимента наблюдается при использовании теплопроводности карбида кремния 90 Вт/(м К), теплопроводности мелких алмазных частиц низкого качества (размером менее 40 мкм) – 700 Вт/(м К), алмазных зерен среднего качества размером 50-80 мкм – 1100 (Вт/м К), крупных, высококачественных зерен – 1500 Вт/(м К). В таблице 2 представлены результаты расчета теплопроводностей материалов двух типов.

Таблица 2. Теплопроводность (расчет и эксперимент) композиционных материалов алмаз – карбид кремния.

Номер состава	Состав, % об. Теплопроводность компонентов, Вт/(м К)				Теплопроводность Вт/(м К)	
	Алмаз		SiC	Si	расчет	эксперимент
	Крупные зерна	Мелкие зерна				
1	22 700	21 700	46 90	11 150	264	280
2	21 1100	32 700	37 90	10 150	365	370

Приведенные выше значения теплопроводности отдельных фаз были использованы для проведения расчетов более сложных по составу композитов. На рисунках 4 и 5 приведены расчетные зависимости теплопроводности композитов от температуры и объемного содержания в нем крупных алмазов. Видно, что при повышении объемного содержания крупных алмазов и при использовании алмазов высокого качества (с теплопроводностью более 1500 Вт/(м К)) теплопроводность композита существенно повышается.

Таким образом, расчеты по математической модели теплопроводности позволили выявить основные факторы, влияющие на достижение высокой теплопроводности композитов, а именно: использование алмазов более высокого качества, повышенное объемное содержание алмаза, повышение теплопроводности матрицы.

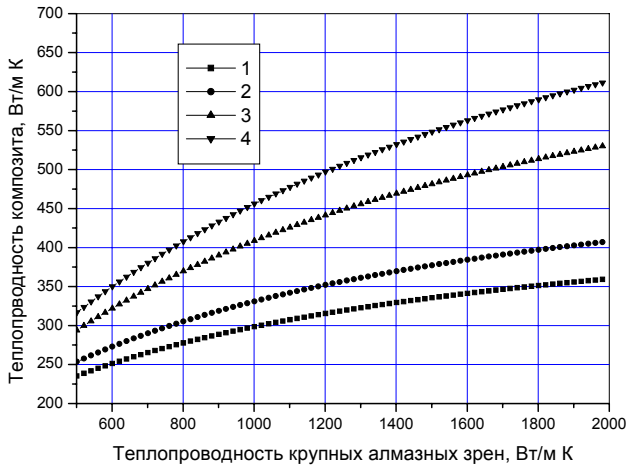


Рис. 4 Зависимость теплопроводности композитов алмаз – карбид кремния (расчет) от теплопроводности крупных алмазов, входящих в их структуру.

Кривые отвечают следующим соотношениям фаз (%об.) в материале:
крупные зерна алмаза/мелкие зерна алмаза/карбид кремния/кремний:
1 -30/13/45/12, 2 – 35/13/40/12, 3 - 40/13/35/12, 4- 45/13/30/12.

Теплопроводности Вт/(м К) фаз:
мелкий алмаз -700, SiC – 90, Si – 150

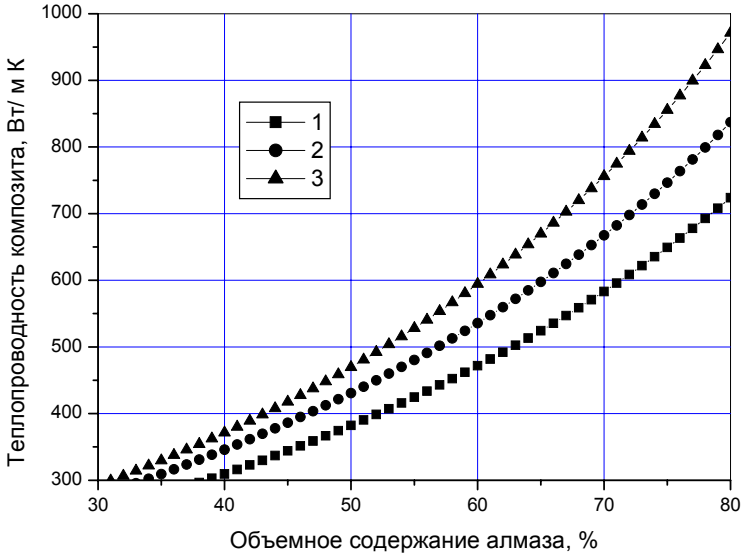


Рис. 5 Зависимость теплопроводности композитов алмаз – карбид кремния (расчет) от объемного содержания алмазов, входящих в их структуру.
Кривые отвечают следующим соотношениям фаз (%об.) в материале:
крупные зерна алмаза/мелкие зерна алмаза/карбид кремния/кремний: 45/25/25/5
Теплопроводности Вт/(м К) фаз: крупный алмаз/мелкий алмаз
1- 1500/700 2– 1500/1500, 3- 2000/1500.

Экспериментальное исследование теплопроводности композитов алмаз – карбид кремния.

Высокая теплопроводность композитов требует для ее определения нетрадиционных методов. В работе была отработана методика определения теплопроводности следующим образом:

Температуропроводность (*D*) в направлении перпендикулярном поверхности образца определялась при комнатной температуре флэш-методом, основанным на измерении времени распространения созданной лазерным импульсом тепловой волны, от одной стороны пластины до противоположной (рисунок 6). Тепловая волна индуцируется на поверхности образца импульсным ИАГ:Nd лазером (λ=1,06 мкм , τ=8 нс).

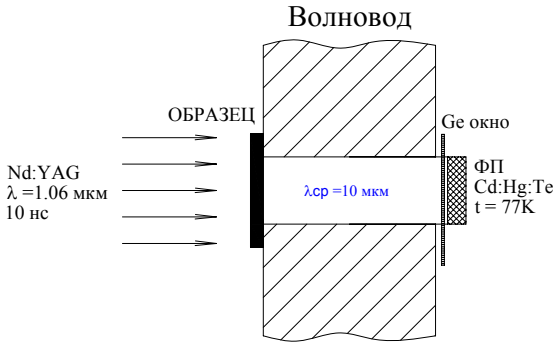


Рис. 6 Схема установки для измерения температуропроводности.

Кинетика нарастания температуры T(t) на тыльной поверхности образца (рисунок 7) регистрировалась КРТ-приемником по интенсивности теплового ИК- излучения и ап-

проксимировалась точным решением задачи одномерного распространения тепла в тонкой пластине, откуда и извлекалось значение *D*:

$$T(t)=Q/d\,C\{\,1+2\Sigma^{\infty}_{n=1}(-1)^n\exp(-n^2\,\pi^{\,2}\,D\,t/d^2)\}, \quad (6)$$

$$D=1.38d^2/\pi^2 t_{1/2}, \quad (7)$$

где *Q* – поглощенная энергия лазерного импульса (Дж/см^2), *C*-теплоемкость, *d*-толщина образца, $t_{1/2}$ - время достижения половины амплитуды $T_{max}/2$.

Теплопроводность находилась из соотношения $\lambda=\rho CD$, где ρ и C – плотность и теплоемкость вещества соответственно. В расчетах использовали экспериментальное значение плотности, определенные гидростатическим методом, и расчетное значение теплоемкости, исходя из содержания в материале различных фаз. Точность измерений составляет 5-10%.

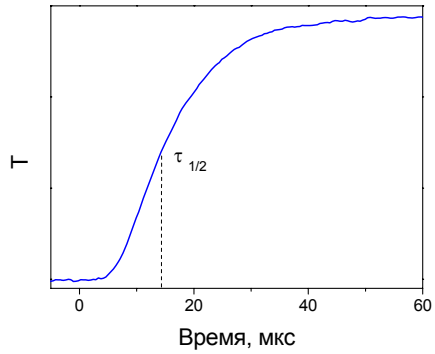


Рис. 7. Зависимость температуры от времени на тыльной поверхности образца.

По разработанной методике были определены значения теплопроводности композитов различного состава. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 Экспериментальные результаты определения теплопроводности композитов алмаз-карбид кремния.

Состав материала, % об.			Теплопроводность, Вт/ (м К)	
Алмаз	SiC	Si	эксперимент	расчет
43	46	11	**280**	264
52	37	11	**370**	365
63	29	8	**480**	520
58	30	12	**490**	480
59	30	11	**510**	480
68	25	7	**610**	580
70	23	7	**600**	605

По результатам исследования можно сделать следующие заключения:

1. Теплопроводность композитов АКК «Скелетон» существенно зависит от объемного содержания алмаза в них и достигает величин 280…610 Вт/(м К).

2. Повышение объемного содержания алмаза до 60…70%об. позволяет достичь теплопроводности 500…600 Вт/(м К), что выше, чем у любых металлов – в том числе меди (390 Вт/(м К)) и серебра (430 Вт/(м К)).

3. Разработанные математические модели хорошо описывают теплопроводность АКК «Скелетон» и их применение в практике весьма оправдано.

Таким образом, керамические материалы с теплопроводностью выше самых теплопроводных металлов (меди и серебра) является не мифом, а действительной реальностью. Причем из таких материалов могут быть изготовлены изделия различных форм и размеров с высокой конструктивной прочностью.

Список литературы

1. T.Kameda, Y.Itoh, Fabrication and mechanical properties of reaction sintered silicon carbide,// in High temperature ceramic matrix composites III.// CSJ Series, Ed.K.Niihara et al, Trans.Tech.Publications Ltd, 1998, p.95-98.

2. Гнесин Г.Г. Безоксидные керамические материалы, Киев, Наукова думка, 1989.

3. Физические свойства алмаза / Справочник, // Киев, Наукова думка, 1987,190 с.

4. Г.Дульнев, Ю.Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов, Л., 1974.

5. Энциклопедия неорганических материалов: в 2-х томах / Федорченко И.М. и др. – Киев ГРУСЭ, 1977.

УДК 678.072

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Егоров А. А., Зуев А. В., Кондрашов С. В., Мараховский П. С., Мокрецова И. А., Фокин А. С.

ФГУП «ВИАМ»
Россия, г. Москва

На сегодняшний день общее количество эпоксидиановых смол составляет 80-90 % от всех производимых. В технологии эпоксипластов доля эпоксидных смол, перерабатываемая с аминными отвердителями, составляет 50 ÷ 70 % от общего количества олигомеров.

В настоящее время одной из актуальных направлений в современном материаловедении является исследование возможности существенного увеличения физико-механических свойств эпоксидных связующих путем их модификации углеродными нанотрубками (УНТ). Анализ ряда работ [1-8] позволяет установить зависимость степень улучшения свойств в зависимости от температуры отверждения (рис. 1). Так в работах [1-6] показано, что в случае отверждения эпоксинанокомпозитов при температуре ниже температуры стеклования, т.е. в условиях, не обеспечивающих полного отверждения эпоксидных смол, наблюдается одновременное повышение модуля упругости, температуры стеклования, прочности и деформации эпоксинанокомпозитов. Отверждение эпоксинанокомпозитов при температурах, больших температуры стеклования, как правило, приводит к падению температуры стеклования, однако прочностные и деформационные свойства меняются неоднозначно [7,8].

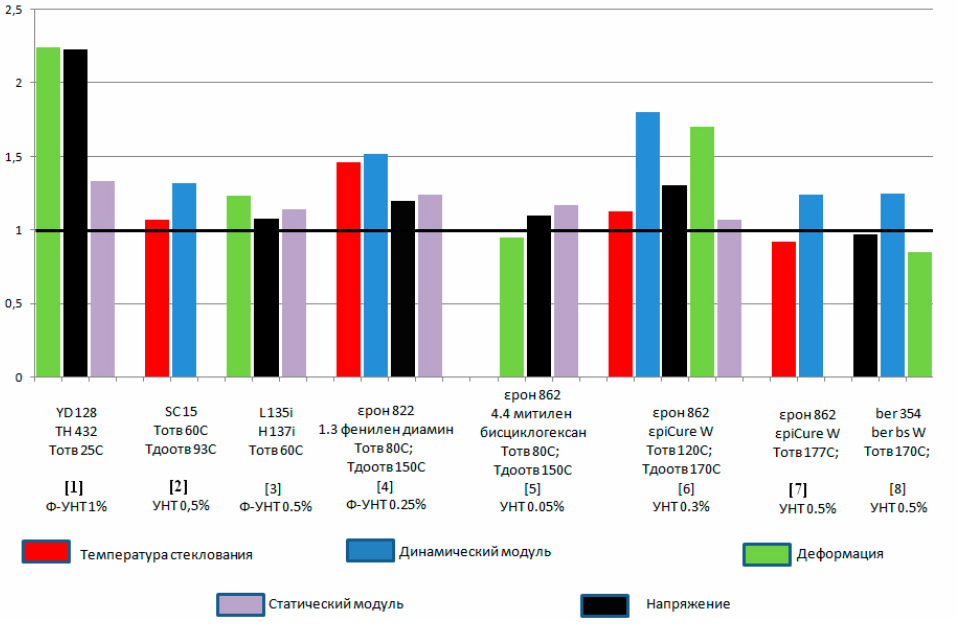


Рис. 1. Степень улучшения свойств в зависимости от температуры отверждения эпоксинанокомпозитов

Цель данной работы заключается в исследовании особенностей формирования сетки в условиях, не обеспечивающих полного отверждения эпоксинанокомпозитов метода-

ми дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА).

Для изучения данного процесса использовалось оборудование лаборатории теплофизических исследований Всероссийского Института Авиационных Материалов.

В настоящем исследовании использовано оборудование фирмы: NETZSCH, Германия**:**

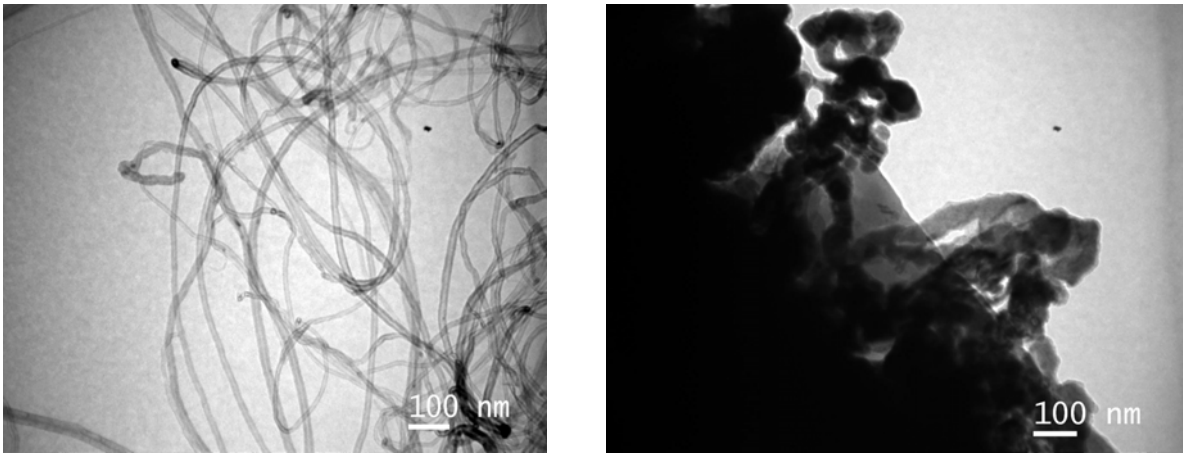
1. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 – предназначен для изучения твердых, жидких и порошкообразных материалов в окислительной и инертной газовых средах в интервале температур от -180 °С до 700 °С.

2. Установка динамического механического анализа DMA-242C, которая позволяет измерять механические свойства (деформацию, амплитуду и сдвиг фазы) под воздействием малой периодической, чаще синусоидальной динамической нагрузки как функцию температуры, времени и/или частоты.

Из этих данных получается комплексный модуль, зависящий от вида деформации, обозначаемый как E*, G*, K* или L*.

Устройство измерения линейных размеров предназначено для регистрации изменений размеров образца под воздействием внешних нагрузок и представляет собой преобразователь смещения высокого разрешения, с максимальным диапазоном измерения 10 мм.

Для исследования выбрана смола УП 643 (продукт конденсации новолачной смолы СФ 0121 с эпихлоргидрином) ТУ 6 05 1585 89. В качестве отвердителя использовали 3,3′- дихлор-4,4′ диаминодифенилметан ТУ 6-14-980-84 (Диамет Х). Многостенные функциализованные углеродные нанотрубки (МФУНТ) «Таунит - М», изготовленные ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов (рис. 2а), подвергались ультразвуковому диспергированию в ацетоне при температуре 60 °С в течение 60 мин. Полученные дисперсии, фильтровали через фильтровальную бумагу. Осадок на фильтре совмещали с эпоксидным связующим при температуре 60 °С путем скоростного перемешивания диспергатором «IKAT 10 basic» со скоростью 11000 об/мин в течение 2 мин. Остатки ацетона удаляли путем прогрева в вакуумном шкафу при температуре 80 °С в течение 3 часов. Фактором определяющим стабильность композиций являлась высокая вязкость. Прогрев композиции до 100 °С приводил к агрегации нанотрубок. Готовую композицию заливали в форму, дегазировали в вакуумном шкафу при давлении не более 10^4 Па при 120 °С в течение 20 минут. По способу, описанному выше, изготовили по пять образцов нанокомпозита и исходной смолы с концентрацией отвердителя от 10 до 50 масс. частей., концентрация ФМУНТ во всех исследованных композициях составляет 0,5 масс. частей. Отверждали при температуре 170 °С в течение 5 ч.



а) б)

Рис. 2. а) – многостенные функциализованные углеродные нанотрубки «Таунит – М»
б) – нанокомпозит Диамет-Х – Таунит-М (10 масс. частей УНТ)

Экспериментальные результаты

На приборе DMA 242C были определены температуры начала области стеклования систем с различным процентным содержанием в них отвердителя (рис. 3).

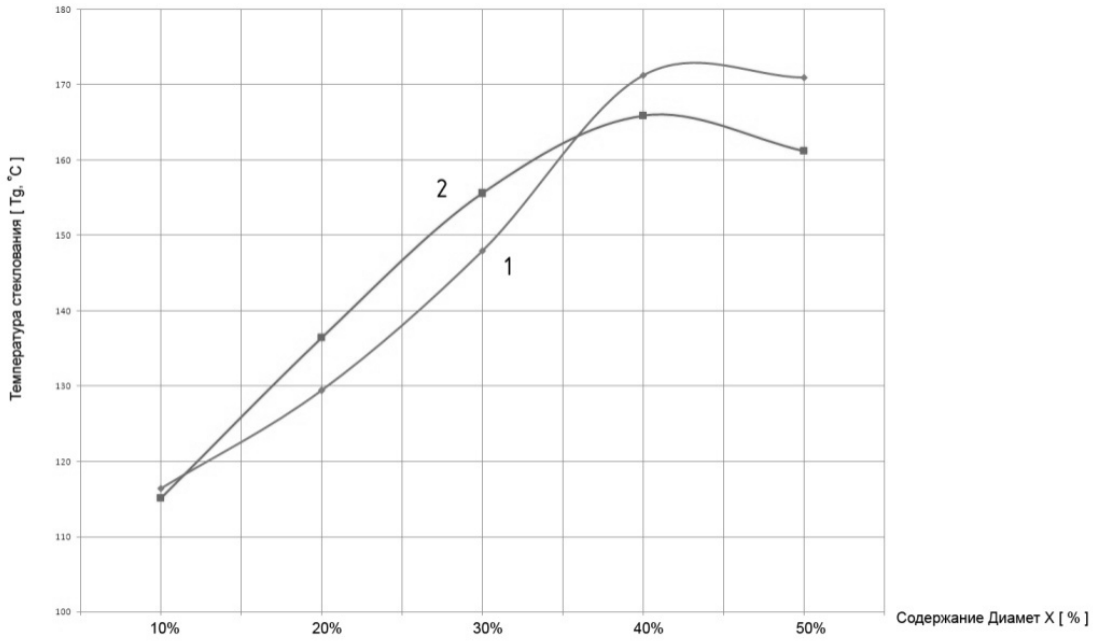


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от содержания отвердителя:
1 – исходная система; 2 – модифицированная ФМУНТ система

Анализ приведенных результатов позволяет сделать вывод о том, что при концентрациях отвердителя равных или меньше стехиометрической, увеличение температуры стеклования в нанокомпозите происходит быстрее, чем в случае исходной смолы. Однако в условиях избытка отвердителя, температура стеклования нанокомпозита оказывается меньше чем температура стеклования исходной системы.

Анализ термомеханических кривых (рис. 4) показывает, что при концентрации отвердителя (30 масс. частей) введение ФМУНТ приводит к росту температуры стеклования 8°C и росту величины модуля на 15%, что свидетельствует о более высокой частоте сшивок в нанокомпозите. Стоит отметить, что при отверждении в условиях недостатка сшивающего агента, немодифицированная система является двухфазной в отличии от однофазного нанокомпозита, что вероятно связано с большей регулярностью сетки, которая формируется в присутствии ФМУНТ.

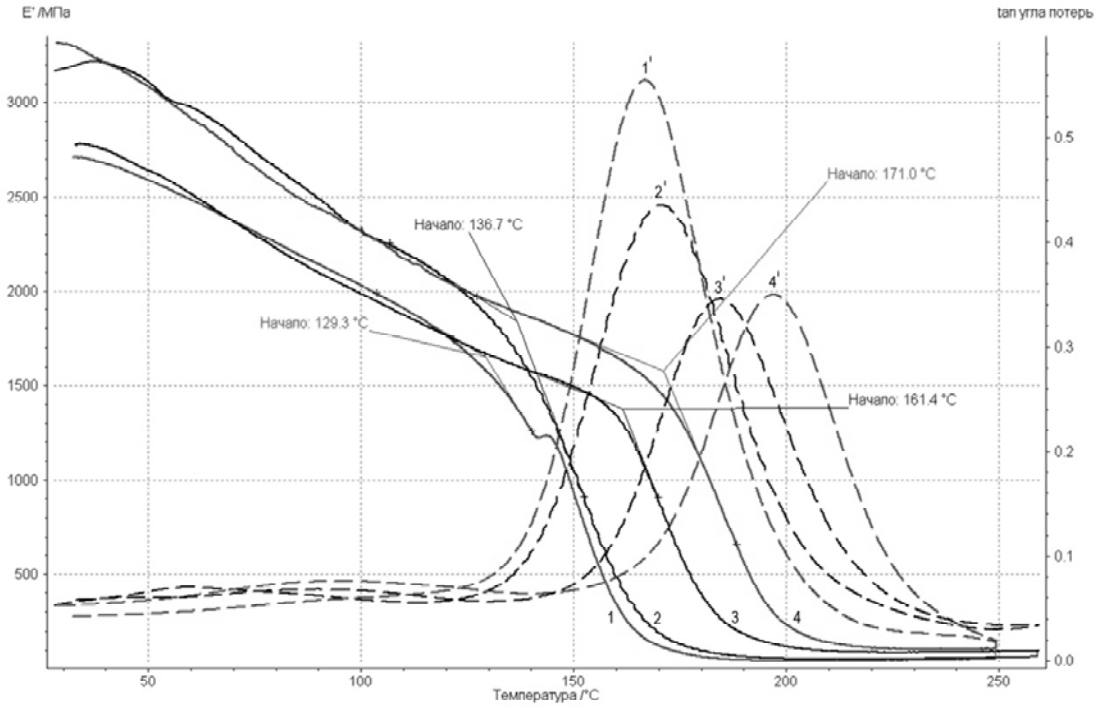


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля изгиба и тангенса механических потерь: 1 – исходная смола с содержанием Диамет Х 30 масс. частей; 2 – модифицированная ФМУНТ смола с содержанием Диамет Х 30 масс. частей; 3 – исходная смола с содержанием Диамет Х 40 масс. частей; 4 – модифицированная ФМУНТ смола с содержанием Диамет Х 40 масс. частей

В случае более высоких концентраций (40 масс. частей), результат модификации противоположен: температура стеклования падает на 10°С, величина модуля при изгибе уменьшается.

Как показывает исследование времен релаксации образцов, содержащих 40 масс. частей. отвердителя, в частотном диапазоне 1-100 Гц, энергия активации релаксационных процессов в случае нанокомпозита на 25% меньше, чем для исходной системы.

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что в условиях, не обеспечивающих полное отверждение эпоксидной смолы (недостаток отвердителя, недостаточная температура отверждения, ограничение подвижности в случае высокой степени наполнения связующего) сетки, формирующиеся в присутствии углеродных нанотрубок, при прочих равных условиях, обладают большей частотой и регулярностью.

Изучение кинетики протекания отверждения проводили с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, при скоростях нагрева равных: 5, 10 и 15 К/мин. Анализ полученных результатов показывает, что во всем исследованном диапазоне скоростей, пик максимальной скорости отверждения модифицированных ФМУНТ систем сдвигается относительно пика максимальной скорости отверждения исходной системы в сторону более высоких температур на 4-5^{0}С. Величина теплового эффекта для модифицированной смолы на 7-8% меньше чем для исходной системы.

Для анализа кинетических данных использована комплексная программа для кинетического анализа различных типов измерений фирмы «NETZSCH» (NETZSCH Advanced Software). В качестве аппроксимирующей модели выбрана автокаталитическая реакция Проута-Томпкинса с параметрами указанными в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры эпоксидной композиции

Параметр	Исходная композиция	Модифицированная композиция
$\log A_1, c^{-1}$	4,03	4,17
$E_{акт}$, кДж/моль	57,34	58,99
Порядок реакции	1,45	1,47

На рис. 5 представлены результаты расчета степени конверсии исходной и модифицированной композиции от времени отверждения в изотермических условиях при температуре 140 ^{0}C.

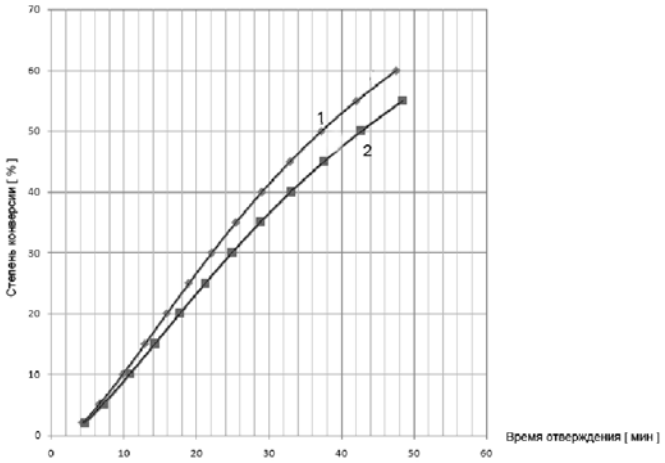


Рис. 5. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при Тотв.=140ºС:
1 – исходная система; 2 – модифицированная ФМУНТ система

Анализ приведенных данных показывает, что при избранном в настоящей работе способе модификации композиции, введение ФМУНТ незначительно уменьшает скорость протекания реакции отверждения.

Анализ зависимостей вычисленной степени конверсии и эффективной вязкости от времени отверждения в изотермических условиях позволяет получить зависимость величины эффективной вязкости от степени конверсии (рис. 6).

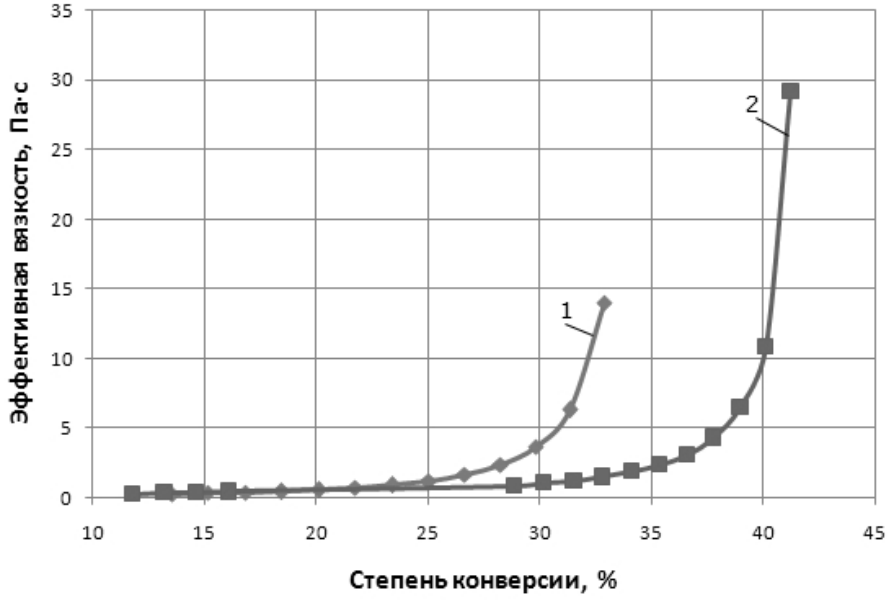


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от степени конверсии для модифицированной ФМУНТ (2) и исходной смолы (1) при изотермическом отверждении при температуре 140^{0}C

Анализ представленных зависимостей показывает, что момент гелеобразования в модифицированной ФМУНТ эпоксидной смоле сдвинут в сторону больших значений конверсии. Таким образом, к моменту гелеобразования, когда скорость реакции существенно снижается, нанокомпозиты отверждены в большей степени, а сформировавшаяся сетка имеет большую частоту и регулярность.

На рис. 7, 8 приведены реокинетические кривые для модифицированной и исходной систем соответственно, где приведены: профиль температуры при отверждении композиций (зеленый цвет), модуль накопления, модуль потерь(синий цвет), тангенс угла потерь (черный цвет). Анализ приведенных данных показывает, что в отличие от исходной системы, модуль накопления эпоксинанокомпозита изменяется ступенчато, что вероятно свидетельствует о многостадийности формирования геля в присутствии ФМУНТ.

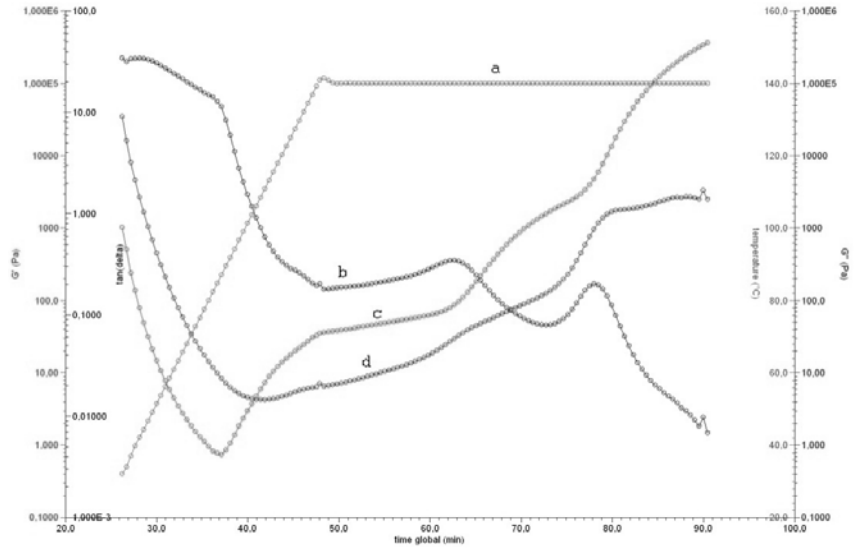


Рис. 7. Реокинетические зависимости отверждения модифицированной ФМУНТ смолы (изотермическое отверждение при температуре 140°С):
a- температура, b- тангенс угла механических потерь, c- модуль накопления,
d- модуль потерь

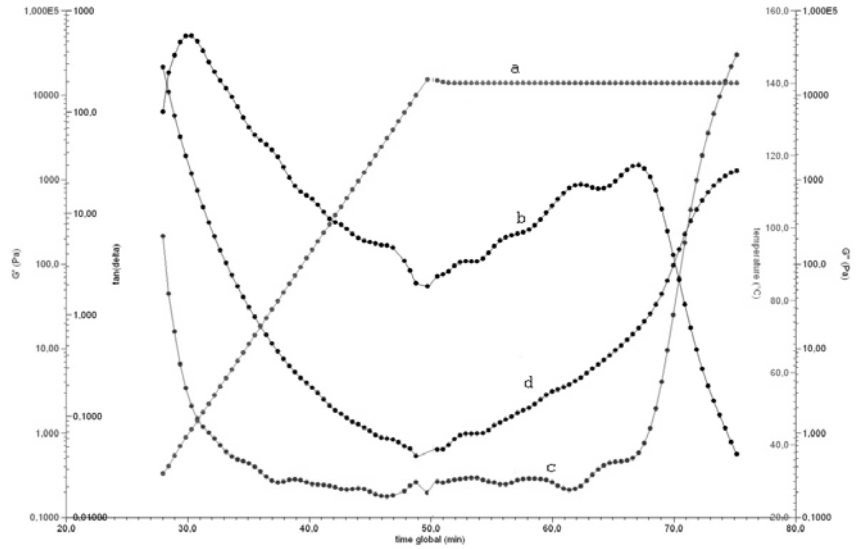


Рис. 8. Реокинетические зависимости отверждения модифицированной ФМУНТ смолы (изотермическое отверждение при температуре 140°С):
a- температура, b- тангенс угла механических потерь, c- модуль упругости,
d- модуль потерь

Анализ представленных зависимостей показывает, что изменение модуля упругости модифицированной системы со временем отверждения имеет четко выраженный ступенчатый характер. Можно предположить, что на первой стадии, в результате уменьшения вязкости, ФМУНТ агрегируют и образуют сетчатую структуру в объеме нанокомпозита. Образовавшаяся сетка, имеет время релаксации более 1 сек. Поэтому система ведет себя как упругое тело. Кривые модуля накопления и модуля потерь пересекаются. На второй стадии происходит отверждение полимера в межсеточном пространстве и на поверхности ФМУНТ. При этом система сохраняет текучесть, так как отверждение происходит в условиях недостаточного количества отвердителя. Наконец, на третьем этапе начинается доотверждение системы за счет освобождения отвердителя ранее сорбированного на поверхности ФМУНТ. В результате величина конверсии, которая достигается в модифицированной системе, превышает конверсию исходной композиции, что и объясняет ранее полученные результаты.

ВЫВОДЫ

На основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что в условиях, которые не обеспечивают полного отверждения эпоксидных олигомеров, в присутствии ФМУНТ формируются более частые и регулярные сетки. Сетки, сформированные в нанокомпозите в условиях полного отверждения, более подвижны и склонны к релаксации, чем сетки в исходном олигомере.

Так как увеличение частоты сшивания и регулярности химических сеток приводит к существенному повышению физико- и термомеханических свойств эпоксидных матриц, то описанные в настоящей работе особенности формирования сеток в присутствии ФМУНТ необходимо учитывать при анализе свойств эпоксикомпозитов, полученных при температуре отверждения меньшей, чем их температура стеклования.

Возможной причиной такого влияния является то, что существенная часть отвердителя в процессе приготовления нанокомпозита локализуется на поверхности ФМУНТ (рис. 2б). Рентгеноструктурный анализ нанокомпозитов аминный отвердитель – ФМУНТ показывает, что при концентрации УНТ не более 2 масс. частей весь отвердитель, локализованный на нанотрубках полностью аморфизирован. В результате стадий процесс диффузии отвердителя с поверхности УНТ становится определяющим при формировании геля. Процесс образования геля становится многостадийным, растянутым во времени. В результате величина конверсии, которая достигается в точке гелеобразования нанокомпозита существенно больше, чем в исходной смоле.

Литература

1. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study / Florian H. Gojny 1, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Karl Schulte // Composites Science and Technology – 65 (2005) – p. 2300–2313

2. Department of Materials Science & Engineering Departmental Papers (MSE) 2006 Increased Flexural Modulus and Strength in SWNT / Epoxy Composites by a New Fabrication Method Mohammad Moniruzzaman_ Fangming Du † Naiffer Romero‡ Karen I. Winey

3. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 388–396 (2008) Carboxylated Multiwall Carbon Nanotube- Reinforced Thermotropic Liquid CrystallinePolymer Nanocomposites Sang Ki Park,1 Seong Hun Kim,1 Jin Taek Hwang

4. Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites / Yan Geng, Ming Yang Liu, Jing Li, Xiao Mei Shi, Jang Kyo Kim // Composites: Part A – 39. – 2008. – p. 1876–1883

5. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites / Jin Ah Kim, Dong Gi Seong, Tae Jin Kang, Jae Ryoun Youn // Carbon – 44 (2006) – p. 1898–1905

6. eXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.1 (2008) 40–48 Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube Y. X. Zhou1, P. X. Wu2, Z-Y. Cheng2, J. Ingram1, S. Jeelani1

7. Nanotechnology 17 (2006) 1551–1557 Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites Shiren Wang1, Zhiyong Liang, Tina Liu, Ben-Wang and Chuck Zhang

8. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2009; 28; 937-949 Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBF Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotubes

9. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube/Y. X. Zhou, P. X. Wu, Z-Y. Cheng, J. Ingram, S. Jeelani // eXPRESS Polymer Letters. – 2008. – Vol.2, No.1. pp. 40-48.

10. Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBF Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotubes / Visco A., Calabrese L., Milone C. // Journal of Reinforced Plastics and Composites. –2009. –Vol. 28; No. 8.pp. 937-949.

УДК 666.3.017

ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ШАМОТА И ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИЙМАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ

Боркоев Б. М., Жердев А. М., Салиева К. С.
Кыргызско - Турецкий Университет «Манас»
Институт фундаментальных наук Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына
Кыргызская Республика, г. Бишкек

Чувствительность керамических материалов к действию термических напряжений и их нетермостойкость относятся к главным факторам, ограничивающим возможность более широкого их применения. Свойства керамических материалов при высоких температурах, при которых должны работать многие конструкции, вполне удовлетворительны, но разрушение часто происходит при более низких температурах в ходе нагревания или охлаждения.

На основе детального анализа керамического сырья Кыргызской Республики, изучения кинетики спекания и особенностей формирования структуры был синтезирован ряд керамик технического назначения (электрофарфор для низковольтных электротехнических изделий, шамотно-тальковая керамика, алюмосиликатные огнеупоры и т.п.), однако их термостойкость невысокая.

Данная работа посвящена исследованию шамотно-тальковой керамики с добавлением в нее волластонита с целью улучшения ее термостойкости.

Определение термостойкости шамотной массы с добавками волластонита показали, что состав с 10 % волластонита имеет наибольшую термостойкость (420 °С). Дальнейшее повышение количества волластонита до 15…20% на термостойкость шамотной массы не влияет.

На основании проведенных исследований выявлено, что добавки как соединений магния (тальк), так и кальция (волластонит), повышают термостойкость только при введении их в небольших, вполне определенных (около 10%) количествах.

Добавки волластонита увеличивают фрактальную размерность, что приводит к получению структуры с фрагментами различных размеров, по-разному рассеивающих энергию микротрещин при термоударе, тем самым повышается термостойкость материалов. Введение талька в мелкодисперсную шамотную массу, как и присутствие пор, усиливает иерархичность структуры.

В то же время основные элементы структуры керамики - частицы шамота, кристаллы талька и волластонита, поры, сочетаясь случайным образом, образуют фрагменты различного объема. Входящие в состав фрагментов частицы имеют различные значения ТКЛР (и других физико-механических характеристик); свойства фрагментов будут определяться числом и типом частиц.

Можно полагать, что различие в свойствах фрагментов вызовет появление механических напряжений между ними и возникновение микротрещин, т.е. формирование диссипативных структур. Степень иерархичности таких структур повышается с увеличением числа компонентов системы и различия размеров частиц. Можно ожидать, что в системе разнородных частиц примерно одинаковых размеров максимальная иерархичность фрагментов должна возникать при определенных концентрационных соотношениях между компонентами, что и наблюдается в шамот-тальк-волластонитовой керамике.

Таким образом, добавки волластонита в талько-шамотную массу позволяют повысить термостойкость на 50…80°С. Данную массу можно рекомендовать для получения изделий электрокерамики, работающих в условиях резких перепадов температур (трубки сушилок, клемные колодки и т.д.).

УДК 541.49+541.65

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЦЕТАМИДНЫХ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Салиева К. Т., Боркоев Б. М., Салиева З. Т.

Кыргызско-Турецкий университет «Манас»
Кыргызский государственный технический университет им И. Раззакова
Кыргызская Республика, г. Бишкек

Оксиды d-элементов являются одними из важнейших полупроводниковых материалов, их применяют для измерения и регулирования температуры, давления, влажности. Электрические, оптические и другие свойства оксидов используют в современной технике.

В данной работе изучены термические устойчивости координационных соединений металлов с органическими лигандами состава

$MeCl_2 \cdot 4CH_3CONH_2$, $MeCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot (CH_3)_2SO$ (где Me – Mn, Co,Ni).

Термические эффекты соединений бывают характерными лишь для данного вещества, то сравнительное изучение термической устойчивости синтезированных соединений, кристаллосольватов и исходных компонентов позволяет судить о происходящих физико-химических процессах, имеющих место при изменении температуры.

По данным дериватограммы координационные соединения марганца, кобальта, никеля с ацетамидом характеризуются наличием нескольких термоэффектов. Эндоэффекты до 220…240 °С соответствуют плавлению соединения, ступенчатому отщеплению молекул ацетамида. Потеря массы исследуемых навесок по кривой ТГ хорошо согласуются с теоретически рассчитанными данными. Эндоэффекты в интервале температур 240…380 °С показывают дальнейшему разложению комплекса. Экзотермические эффекты выше 410 °С свидетельствуют окислению полупродуктов распада.

На дериватограмме разнолигандных комплексов $MeCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot (CH_3)_2SO$ также, зафиксированы термоэффекты, соответствующие плавлению и разложению комплекса. Причем, удаления молекул обоих лигандов ацетамида и диметилсульфоксида содержащиеся в составе комплекса подвергаются к полному разложению при 105…330 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к фазовому переходу и окислению оставшихся продуктов распада в основном состоящих из хлоридов металла, которые характеризуются экзотермическими эффектами. Процесс окисления заканчиваются при 720 °С. Характер кривых ДТГ соединений указывает образование и взаимопревращение, различные степени окисления оксидов марганца, что хорошо согласуется с теоретическими данными. Остаточными продуктами являются оксиды металлов.

Кинетика разложения комплексов изучена на основании дериватограммы соединения. Для расчета энергии активации использованы кривые дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) методов анализа.

Таким образом, определены энергии активации плавления ацетамидных соединений, процесса удаления лигандов и окисления продуктов распада. Сравнение значений энергии активации показывает, что удалению молекул лигандов соответствует более высокое значение, чем плавлению соединения, более низкое значение, чем окислению полупродуктов распада.

УДК. 666.798.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ШЛИКЕРНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ

Иванова Л. А., Шофул И. И., Гараев М. Б.

Одесская национальная академия пищевых технологий
Украина, г. Одесса

Исследуемая шликерная металлокерамика относится к гетерогенным системам на основе трех фаз: кристаллическая, стекловидная и газовая. Кристаллическая фаза представляет тонкодисперсный наполнитель, сочетающий окислы Fe_2O_3, FeO и стабилизированный кремнезем; стекловидная фаза в виде отходов стекольного производства, выполняющая роль связующего; газовая фаза – воздух, замешанный в процессе шликерообразования и находящийся в порах металлокерамики.

При разработке и исследовании теплофизических характеристик металлокерамики рассматривали два способа ее формообразования: шликерный с применением гидрофильной гипсовой оснастки, гравитационный литьевой в металлические формы.

Сопоставление показателей периода формообразования показало преимущество шликерного способа, основанного на ускорении затвердевания металлокерамики в 1,8 раз по сравнению с традиционным литьевым в металлические формы.

При шликерном методе формообразования особое значение имеет скорость фильтрации влаги гидрофильной оснасткой. Расчетный объем шликера заливается в гипсовую оснастку, при этом происходит обезвоживание и затвердевание с последующим процессом удаления влаги в окружающую атмосферу сушкой и термической обработкой. Учитывая, что шликер относится к коллоидным дисперсным системам, степень дисперсности определяют два основных физико-механических свойства: плотность и прочность металлокерамики при сушки и термической обработки, так как дисперсные частицы наполнителя адсорбируют и прочно удерживают на своей поверхности тонкую пленку воды [1].

Шликеры имеют различную вязкость, которая зависит от степени дисперсности и количества свободной влаги. При сухом помоле наполнитель при остатке на сите 0,06 не более 0,2-0,4%. Количество воды регулировали в отношении 2,5:1 до 3,5:1 при различных составах шликера. Физико-механические характеристики для исследуемых составов приведены в таблице 1. Дисперсность шликера принимаем в пределах от 4000 до 6000 $см^2/г$.

На исходные свойства шликерной металлокерамики до сушки влияет водомассовое отношение и прочность связи воды с метало-минеральными частицами. Наиболее прочно связываются адсорбированная вода, большей подвижностью обладает диффузиционная влага, и при высокой гидрофильности гипсовой оснастки способствует обезвоживанию шликера. Свободная влага металла обусловлена поверхностным натяжением и капиллярным давлением.

Как показали результаты исследования влажных образцов шликерной керамики при сушке в диапазоне температуры от 20 до 100^0С вязкость и поверхностное натяжение уменьшаются. Так, например вязкость падает на 82%, а поверхностное натяжение на 19%. Свободная влага слабо связана с дисперсностью материала металлокерамики и удаляется в начале процесса сушки. Влага удерживается адсорбционными и капиллярными силами по мере возрастания кинетической энергии воды, так как при увеличении температуры возрастает количество молекул, преодолевающих силу молекулярного сцепления. Этот процесс отрыва молекул и переход их в окружающую воздушную среду называют поверхностным испарением. Возникающий градиент концентрации паров воды обеспечивает интенсивность диффузии влаги в гидрофильную гипсовую оснастку.

Таблица 1. Физико-механические свойства исследованных составов металлокерамики до термической обработки.

№ п/п	Состав в %	Плотность, г/см^3	Прочность на сжатие, МПа	Твердость, НВ	Вязкость, с
1	2	3	4	5	6
I	Стабилизированный (4%Na_2O) Кремнезем 80 ПЖО 8 Стекольные отходы 12 Вода 2,5:1	2,32	8,5	120	По В3-445
II	Плавленный кварц 85 ПЖО 5 Стекольные отходы 10 Вода 2,5:1	2,3	7,2	110	52
III	Стабилизированный (3,5%Na_2O) Кремнезем 75 ПЖО 10 Стекольные отходы 15 Вода 3,5:1	2,45	9,8	145	64

Термическая обработка металлокерамики является завершающим этапом в процессе структурообразования. Сырец после сушки в интервале температуры 20-100^{0}С представляет полиминеральную и полидисперсную массу с влажностью не боле 4-5%. В такой системе при повышении температуры до 1100-1250^{0}С происходит спекание металлокерамики и повышение прочности.

Отверждение металлокерамического шликера при соотношении наполнитель-вода (4:1) происходит при «мокром» прессовании в магнитном поле в гипсовой оснастке. Совместное влияние процесса движения свободной влаги в шликере и диффузионных процессов при гидрофильной оснастке обеспечивает формообразовании упорядоченной микроструктуры в металлокерамике и снижение пористости. Применили анизотропные постоянные магниты на основе твердых ферритов.

Ориентация металлокерамической составляющей происходила в определенном направлении магнитных линий под действием внешнего магнитного поля и с учетом направления вектора движения диффузионного потока при контакте с гипсовой оснасткой. Сушка осуществляется при температуре (20…25) ^{0}С с последующей операцией обжига. Спекание происходит при температуре 1150-1200^{0}С в течении 2-3 часов [2].

Исследование теплофизических характеристик шликерной металлокерамики выполняли на основе определения контактной температуры при тепловой обработке.

Учитывая, что для спекания металлокерамики необходимо обеспечить оптимальную температуру образования селективной структуры, применяли аналитический метод решения уравнения Фурье. Контактную температуру можно определить через интеграл ошибок Гаусса.

$$\frac{T_К - T_Н}{T_Н - T_n} = 1 - erf\frac{x}{2\sqrt{a \cdot \tau}}, \quad (1)$$

где Т – текущая температура спекания; $T_Н$ – начальная температура процесса; $T_К$ – контактная температура ингредиентов металлокерамики; х – линейная координата; а – коэффициент температуропроводности металлокерамики; τ – период спекания.

Температурные поля исследуемой металлокерамики строили по данным термопар, находящихся на расстоянии 2 мм от торцов образца.

Для определения эффективных значений теплофизических характеристик - теплоёмкости, температуропроводности, теплопроводности и теплоаккумулирующей способности применили методику академика Вейника [3]. Определив показатель параболы температурного поля,

$$n = \frac{F_1}{F_2} - 1, \tag{2}$$

где F_1 – площадь в координатах ($T_K - T_H$); F_2 – площадь ограниченная параболой на температурном поле.

Температуропроводность вычисляем как: $$a = \frac{x_2}{2 \cdot n \cdot \sqrt{n+1}} \cdot \tau \ , \tag{3}$$

Теплоёмкость: $$c = \frac{(n+1) \cdot Q_1}{F \cdot x \cdot \rho \cdot (T_K - T_H)}, \tag{4}$$

Теплопроводность: $$\lambda = \frac{Q_2 \cdot x}{2}, \tag{5}$$

Теплоаккумулирующая способность $b = \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho}$ (6)

Сложность создания селективной структуры металлокерамики, обладающей повышенной теплоаккумулирующей способностью, определяется условиями её формирования (рис. 1).

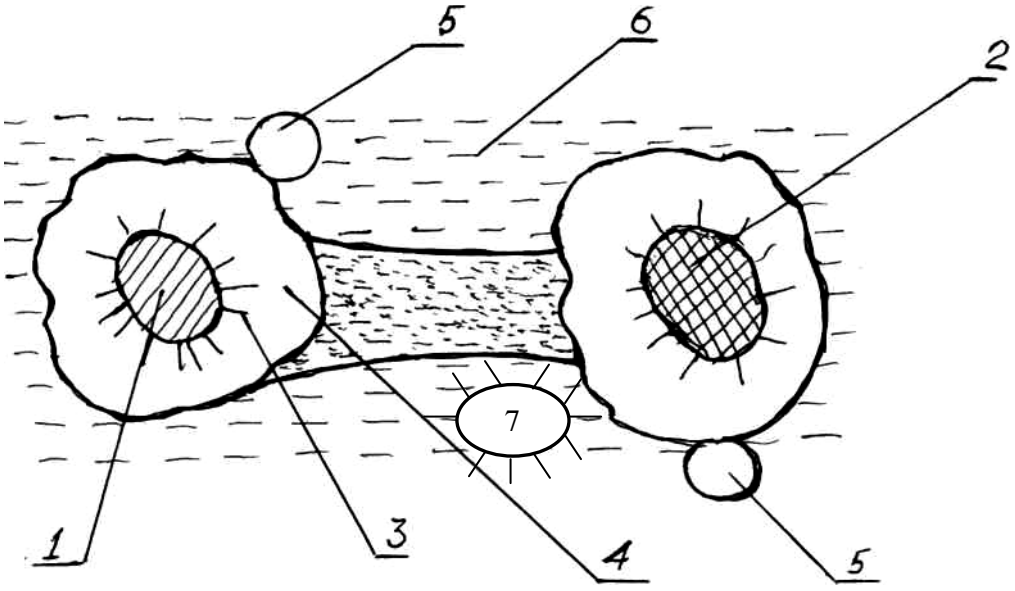


Рис. 1. Схема структуры шликерной металлокерамики
1 – металлические частицы, 2 – стеклообразующие частицы, 3 – диффузионная влага, 4 – адсорбированная влага, 5 – включения воздуха, 6 – механически применимая жидкость шликера, 7 – силикатный наполнитель.

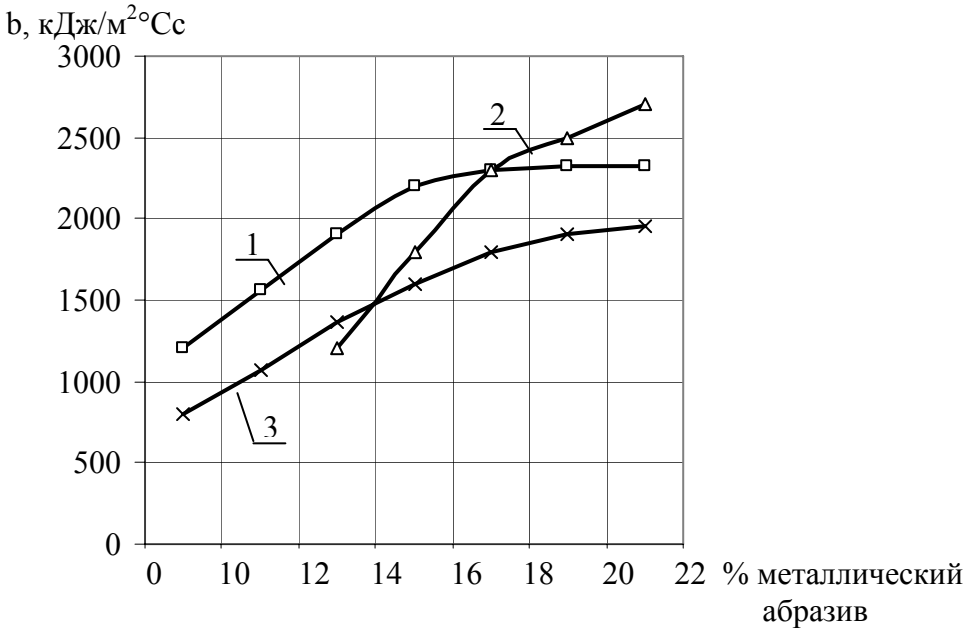


Рис. 2. Влияние состава металлокерамики на теплоаккумулирующую способность
1 – состав (75% стабилизированного кремнезема, 10% ПЖО, 15% стекольные отходы, вода 3,5:1), 2 – состав (85% стабилизированного кремнезема, 5% ПЖО, 10% стекольные отходы, вода 2,5:1), 3 - состав (80% стабилизированного кремнезема, 8% ПЖО, 12% стекольные отходы, вода 2,5:1).

Для исследуемых составов шликерной металлокерамики теплоаккумулирующая способность как комплексный показатель теплофизических свойств в зависимости от соотношения металлических и неметаллических компонентов меняется практически на 25 – 28 % при постоянном содержании связующего и воды (рис. 2).

Изменение ингредиента наполнителя с стабилизированного кремнезема на циркон при сохранении водного соотношения и количества металлического порошка и стеклообразующей связки вызывает повышение теплоаккумулирующей способности на 37%.

При переходе на органическую связку в металлокерамике применили термопластичные составы металлокерамики. Парафино-стеариновая связка в количестве 18 – 20% вводилась в смесь, состоящую из дисперсного порошка металлических абразивов, циркона и отходов стекольного производства. Приготовление шликера осуществляли в смесителях с подогревом до 40 - 45°С. Структура металлокерамики формировалась при термической обработке в инертной засыпке. В отличие от шликерной металлокерамики на основе водных связующих термопластичная основа металлокерамики характеризовалась пористостью, распределённой по сечению образца (рис. 3).

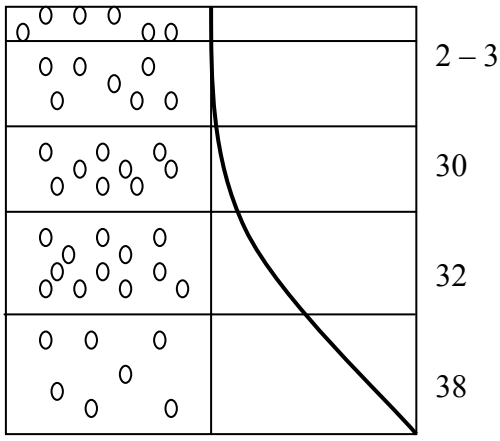


Рис. 3. Распределение зон пористости в металлокерамике на термопластичной основе.

Формирование зон пористости в металлокерамике определяет характер изменения термофизических свойств материала. Исследования пористости на экспериментальной установке Баруса-Бехгольда [4] и послойного изготовления методом прозрачного шлифа показала, что неравномерность и нерегулярность процесса порообразования в спекаемой термопластичной металлокерамике связано с технологией распределения органического связующего на поверхности диспергированных силикатных частицах и режимом термической обработки.

Увеличение количества отходов стекольного производства в металлокерамике и изменение режима термической обработки способствует снижению пористости.

Разработанные технологические процессы получения шликерной и термопластичной металлокерамики проходят апробацию для получения конструкционных элементов для оборудования в пищевой отрасли. Замена металлических элементов в шнеках, сортировочных решёток, в конструкциях для тепловой обработки овощей без воды и жиров [5] охватывают значительное число эксплуатационных объектов и способствует сокращению эксплуатационных затрат без ухудшения качества обрабатываемых продуктов.

Выводы

1. Применение решения аналитического уравнения Фурье, распределения теплового потока и экспериментальные методики построения температурного поля выявило условия определения эффективных значений термофизических коэффициентов шликерной и термопластичной металлокерамики.
2. Разработана технология формирования шликерной и термопластичной металлокерамики при варьировании количества и качества ингредиентов применительно для металлических отходов при механической обработке заготовок и стекольного производства.
3. Показано влияние состава и метода получения металлокерамики на структуру и характер распределения зон пористости в интервале от 2 до 32 %.

Литература

1. Декларационный патент Украины на полезную модель №32197 МПК (2006) А4712700. Посуд для тепловой обработки пищевых продуктов. (Л.А.Иванова, И.И.Шофул, Н.О.Косицын) Украина №2007, 14064 Заяв. 14.12.2007, опубл. 12.05.2008. Бюл. №9.
2. Иванова Л.А., Косицын Н.О. Процессы формообразования гетерогенных керамических систем. Монография. Одесса. Полиграф, 2008, с. 122.
3. Вейник А.Й. Термодинамика литейной формы. М., Машиностроение, 1968, 334 с.
4. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М. Металлургия, 1040, 344 с.
5. Л.А. Иванова, И.И. Шофул. Теория и технология тепловой обработки овощей без воды и жиров. Монография. ОНАПТ, Полиграф, 2008, 152 с.

УДК 629.7:620.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАГОНАСЫЩЕНИЯ НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

Егоров А.А., Зуев А.В., Мараховский П.С., Мокрецова И.А., Попов Ю.О., Фокин А.С.

ФГУП «ВИАМ»
Россия, г. Москва

Изучение влияния климатических факторов (температуры, влажности, солнечной радиации) на работоспособность полимерных материалов авиационного назначения представляет сложную научно-техническую задачу, решение которой зависит от материально-технической базы испытательного центра, навыков разработчика и требуемых характеристик материала. Исследования [1-3] показывают, что изменение свойств полимерных материалов при старении зависит от химического состава связующих и степени подверженности старению армирующих наполнителей.

Цель работы является изучение изменения модуля упругости и области стеклования стеклопластика на основе эпоксидной смолы ЭДТ – 10 и стеклоткани из высокомодульных волокон ВМП при воздействии климатических факторов. Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи: исследовать образцы стеклопластика в трех состояниях: исходном, прошедшем лабораторное термовлагонасыщение при повышенной температуре и влажности и после опытной эксплуатации в составе изделия методом динамическо-механического анализа (ДМА); провести анализ полученных данных.

Методы исследования области стеклования полимерных материалов включают дифференциально-сканирующую калориметрию, дифференциально-термический анализ, термогравиметрию, термомеханический анализ. Подробно данные методы описаны в [4]. Однако наиболее чувствительным методом является ДМА, который заключается в том, что на образец действует динамическая нагрузка определенной частоты и амплитуды. Синусоидально меняющаяся внешняя сила (входная функция) вызывает результирующую деформацию вязкоупругого образца (выходная функция), синусоидальную по форме, но со сдвигом фазы, которую можно измерить. Эти колебания преобразуются посредством Фурье-анализа. Метод ДМА позволяет определить:

1. Рабочие температурные диапазоны для применения и обработки (такие как температура стеклования, начало размягчения и хрупкости).
2. Конструкционные характеристики (значения модуля и коэффициента затухания).
3. Параметры текучести и релаксации.

Исследование проводилось на приборе динамического механического анализа DMA 242 C (Netzsch, Германия), позволяющем количественно определить механические характеристики материала при осциллирующей нагрузке в зависимости от температуры, времени и частоты при различном характере нагружения (одно- двухплечевой, трехточечный изгиб, растяжение, сжатие, пенетрация). Измерение на установке DMA 242 C (DIN 53440, DIN 53513, DIN 53440, DIN-IEC 1006, ASTM D 4092, ASTM D 4065) может проводиться в интервале температур от –170°C до 600°C. Динамические, изотермические и ступенчатые сегменты температурной программы позволяют подобрать требующуюся гибкую программу в зависимости от частной задачи. Диапазон частот от 0,01 Гц до 100 Гц представлен 25 определенными частотами, которые задаются отдельно или в комбинации (многочастотный режим). Максимальная сила воздействия на образец составляет 16 Н – 8 Н при динамическом и 8 Н при статическом нагружении. Амплитуда деформации (от 0,1 μм до 240 μм) и положение образца устанавливаются независимо друг от друга, что

позволяет даже при сильном размягчении материала обеспечивать постоянный контакт индентора с образцом. Это крайне необходимо при исследовании материалов на полимерной основе, поскольку их модуль упругости во время измерения меняется на несколько порядков. Температурный диапазон измерений составлял 20-150 °С с частотой 1 Гц, динамическая нагрузка 6 Н, скорость нагрева 3 К/мин, атмосфера – аргон при нормальном давлении.

Данное исследование направлено на изучение изменения термомеханических свойств стеклопластика: модуля упругости при трехточечном изгибе, тангенса угла механических потерь, температуры начала области стеклования при воздействии климатических факторов на стеклопластик. Изучались характеристики стеклопластика в исходном состоянии, прошедшего влагонасыщение при повышенной температуре и влажности, а также после опытной эксплуатации в составе изделия в условиях тропического климата. Термовлагонасыщение в лабораторных условиях проводилось до равновесного состояния при температуре 80 °С, влажности 98%. Образцы материала, прошедшего опытную эксплуатацию в составе изделия, вырезались из нескольких областей. Всего проведено 10 испытаний материала после эксплуатации, 2 испытания исходного материала и 2 после термовлагонасыщения в лабораторных условиях.

На рис.1 показано значение модуля упругости E’ и тангенса угла механических потерь tan δ образцов в исходном состоянии и после термовлагонасыщения в лабораторных условиях. Установлено, что область стеклования исходного материала характеризуется интервалом температур от 105 °С до 130 °С, значение T_c=117÷119 °С. Величина начального модуля упругости E’=20-25 ГПа. Отмечено, что воздействие повышенной температуры и влажности приводит к снижению значений E’ и tan δ.

Термовлагонасыщение в лабораторных условиях характеризуется уменьшением температуры стеклования: T_c=68÷70 °С при интервале области 60-80 °С. Таким образом, после увлажнения резко снижается температура эксплуатации данного материала: со 105 °С до 60 °С (по характеристике температуры начала области стеклования).

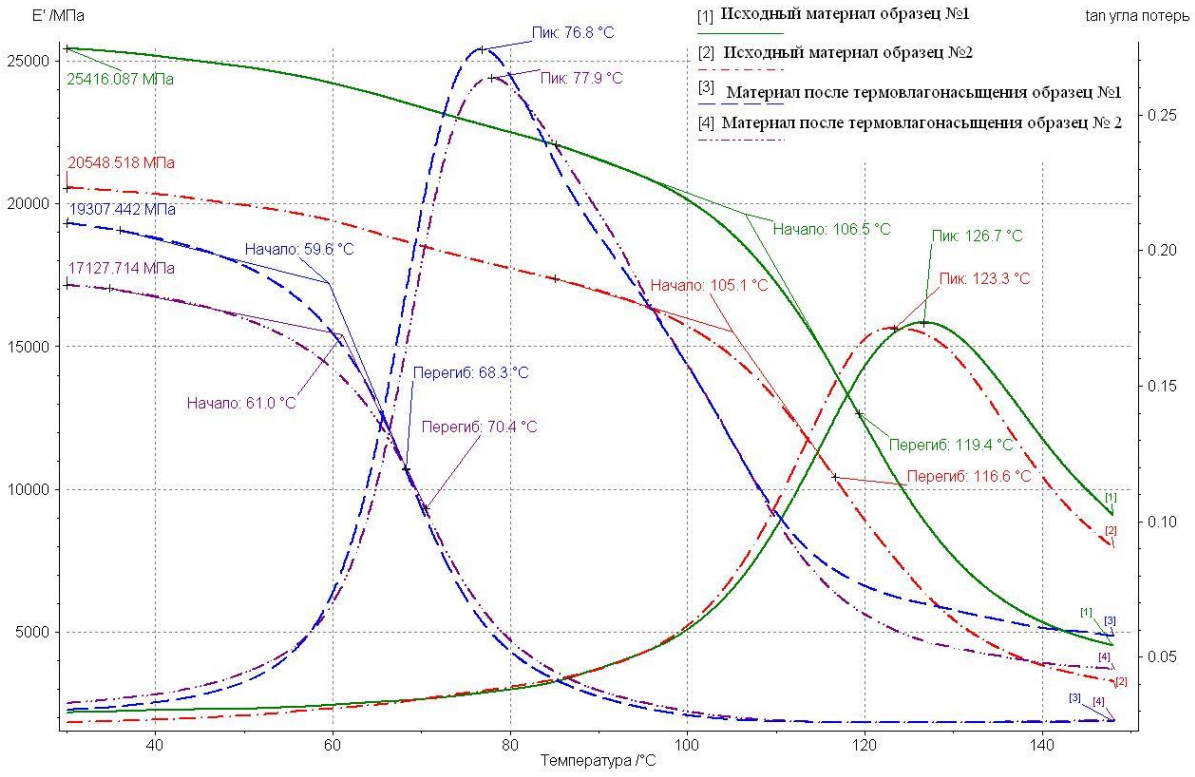


Рис. 1. Значение модуля упругости и тангенса угла механических потерь исходного стеклопластика и прошедшего термовлагонасыщение в лабораторных условиях.

Опытная эксплуатация изделия из данного стеклопластика проводилась в условиях тропического климата в течение 1 месяца (рис.2-4). Образцы стеклопластика вырезались из трех участков изделия.

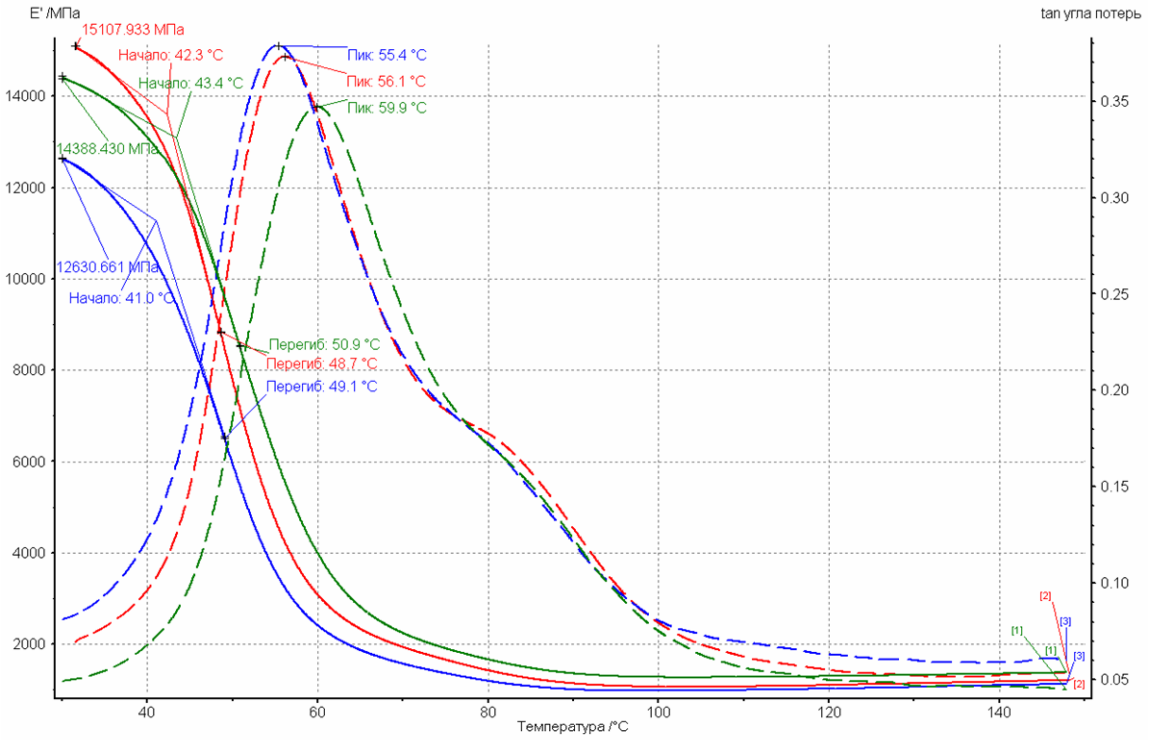


Рис.2. Значение модуля упругости и тангенса угла механических потерь 3-х образцов стеклопластика после эксплуатации. Первый участок.

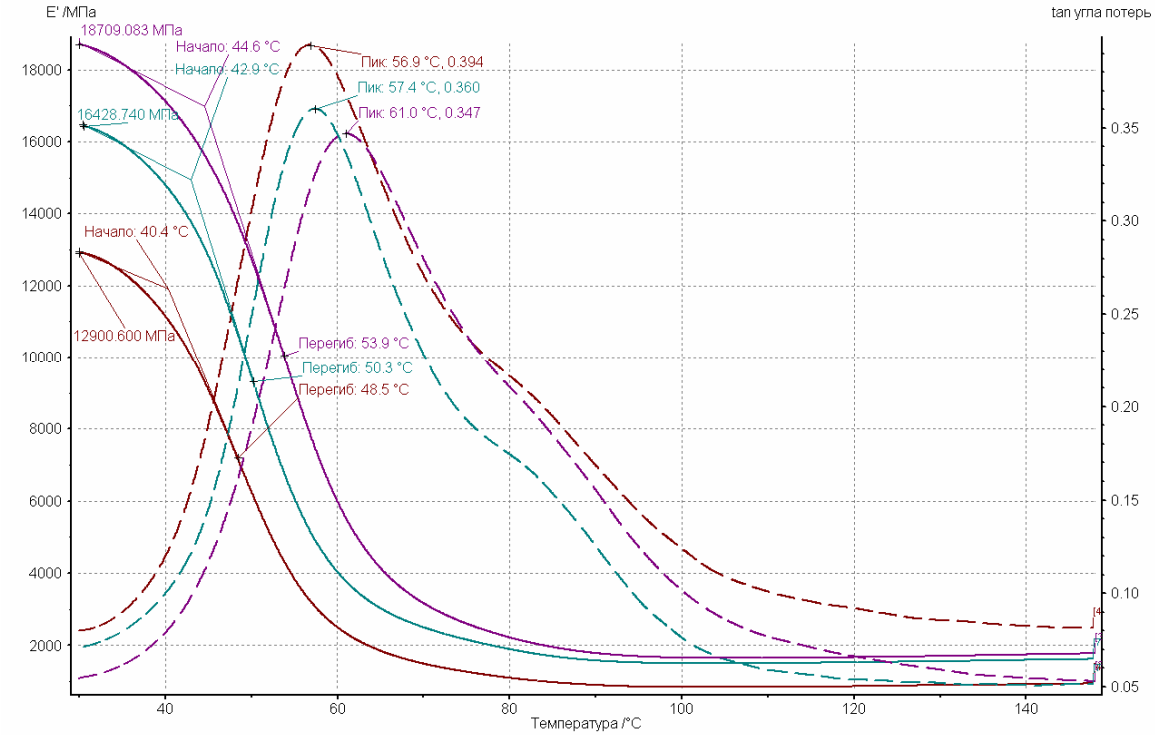


Рис 3. Значение модуля упругости и тангенса угла механических потерь 3-х образцов стеклопластика после эксплуатации. Второй участок.

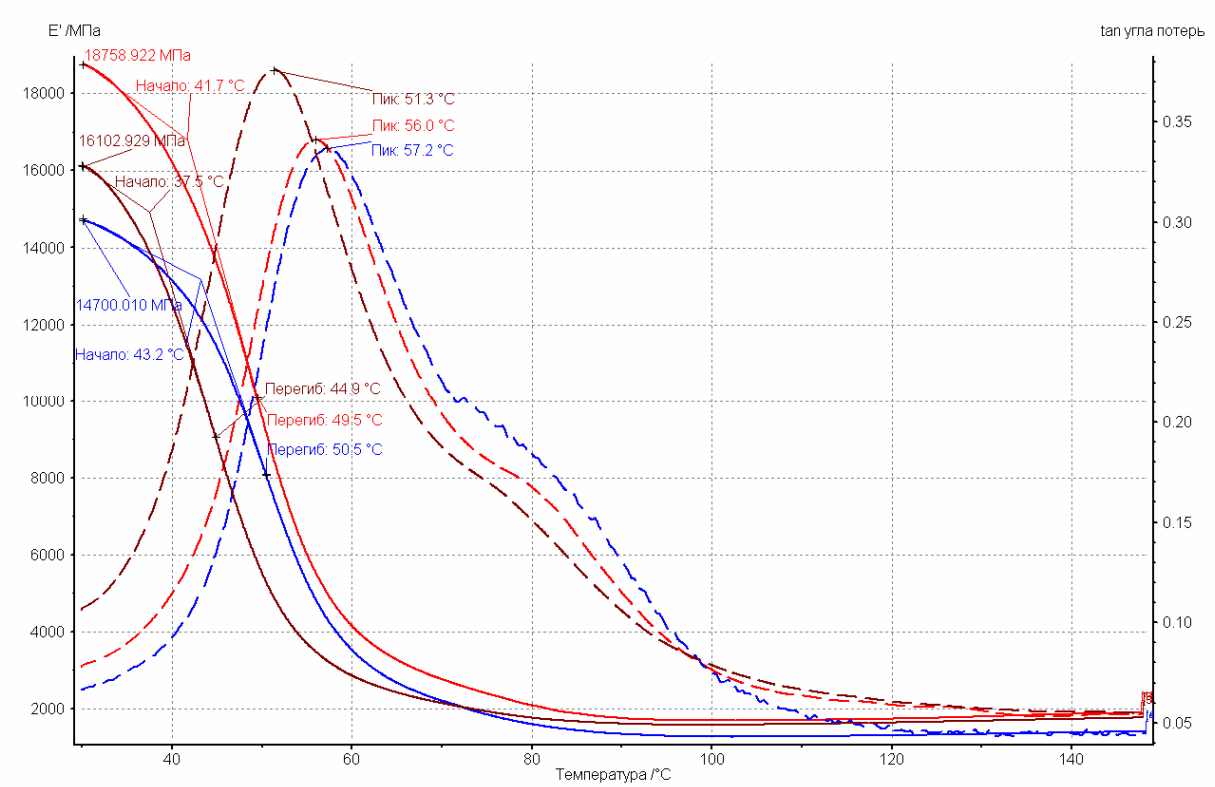


Рис.4. Значение модуля упругости и тангенса угла механических потерь 3-х образцов стеклопластика после эксплуатации. Третий участок.

Результаты термомеханических исследований образцов, вырезанных из изделий, приведены на рис. 3-5. Показано, что температура стеклования составляет T_c = 49÷51 °C, область стеклования находится от 41 до 60 °C. Показано, что в процессе использования происходит значительное снижение свойств материала и температура эксплуатации материала ограничивается значением 40 °C.

Выводы:

1. Реальные условия эксплуатации в тропическом климате характеризуются значениями температуры использования 30-45 °C, влажностью 80-100 %, при этом перегрев от солнечной радиации открытых поверхностей изделия может достигать 75 °C и выше. В этом случае исследуемый материал не соответствует техническим требованиям по назначению, в реальной эксплуатации произошел отказ изделия, связанный с потерей деформационной устойчивости. Окончательные выводы о возможной эксплуатации изделия в условиях тропического климата могут быть сделаны по результатам прочностных испытаний.

2. Исследования показали, что моделирование процессов климатических факторов, проведенное в данной работе, не соответствует реальным условиям эксплуатации (рис. 1-4). В связи с этим необходимо подробно изучить процесс старения исследуемого материала в период использования изделия, определить характер механических, температурных и радиационных нагрузок.

3. По результатам исследований можно сделать заключение о том, что для эксплуатации исследуемого материала в тропических условиях необходимо совершенствование технологии изготовления стеклопластика.

4. Авторы выражают благодарность за помощь в анализе результатов В.Н. Кириллову, ведущему научному сотруднику лаборатории «Исследование неметаллических материалов на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность» и А.К. Шведковой, ведущему инженеру лаборатории «Исследование неметаллических материалов на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность», ВИАМ.

Список использованной литературы:

1. *Вапиров Ю.М., Кириллов В.Н., Кривонос В.В.,* Закономерности изменения свойств полимерных композитов конструкционного назначения при длительном климатическом старении в свободном и нагруженном состояниях // В сб.докл. VI науч.конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2006», ч. II. – М.: 2006, с. 103–108.
2. *Старцева Л.Т., Вапиров Ю.М., Иванова И.В., Старцев О.В.* Особенности влияния нагрузок на свойства ПКМ при климатическом старении. Тез. докл. 12 Всесоюз. конф. «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов. Ч.3. Полимерные композиционные материалы», М., 1990, с. 87.
3. *Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Л.Т., Машинская Г.П.* Структурные изменения в пластифицированном сетчатом эпоксидном полимере // Высокомолек. Соед., Серия Б, 1983, т.25, №6, с.457-461.
4. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров, М.: Госхимиздат, 1963 г.,528 с.
5. ГОСТ 9.707 – ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение.
6. ГОСТ 15150 – Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнение для различных климатических районов, категорий, условий эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.
7. ГОСТ 15151 – Машины и приборы для технических изделий для районов с тропическим климатом. Общие технические условия.
8. *Menard Revin P*. Dynamic mechanical analysis.– London.: CRC Press, 2007.– 219.
9. *Старцев О.В., Маршаков А.И.* Проведение натурных испытаний на климатических станциях СССР. В сб. «Эксплуатационная устойчивость материалов. Оценка, регулирование и прогноз, под ред. Карпухина О.Н., т. 1», ИХФ АН СССР, Мозженка, 1991, с. 96-126.
10. *Старцев О.В.* Старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения в теплом влажном климате. Тр. Междунар. Конф. «Слоистые композиционные материалы -98» . Волгоград. гос. тех. ун-т, Волгоград, 1998, с. 157-159.
11. *Старцев О.В., Мелетов В.П., Перов Б.В., Машинская Г.П.* Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате. Мех. Композ. Матер., 1986, №3, с. 462-467.
12. *Старцев О.В., Вапиров Ю.М*. Влияние длительного атмосферного старения на свойства и структуру углепластика. Мех. Композ. Матер., 1986, №4, с. 637-642.
13. *Старцев О.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г* Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и металлопластиках. // Физическая мезомеханика, 2002. – Т.5. – №2. – С.109-114.
14. *Старцева Л.Т.* Климатическое старение органопластиков. // Механика композитных материалов. – 1993. – Т.29. – №6. – С.840-848.

УДК 536.6:66:620.18

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Евсеева Л. Е., Танаева С. А.

Институт тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
Беларусь, г. Минск

Нанокомпозиты на основе полимерных связующих являются перспективными материалами с точки зрения упрочнения полимеров и придания им улучшенных свойств путем введения в полимерную матрицу наночастиц различных материалов.

Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, прикладной химии связываются в последнее время с углеродными нанотрубками и другими похожими наноструктурами, которые можно назвать общим термином «углеродные каркасные структуры». Кроме углеродных нанонаполнителей большое внимание уделяется таким силикатным нанонаполнителям, как аэросил, а также оксигидроксиду алюминия (бемит). Благодаря различным свойствам наночастиц (развитая поверхность, размерные и квантовые эффекты), нанокомпозиты обнаруживают улучшенные механические и тепловые свойства.

С уменьшением размера частиц возрастают удельная поверхность наполнителя, протяженность границы раздела фаз, доля граничного слоя. Последняя, при размере частиц 0,5 - 5 мкм, увеличивается до 50%, и возрастает влияние граничного слоя на свойства композиционного материала. При размере частиц дисперсной фазы 10–100 нм композиционный материал можно назвать нанокомпозитом. В материалах такого типа даже при доле наполнителя порядка долей процента практически весь полимер переходит в состояние граничного слоя [1].

Несмотря на то, что углеродные нанотрубки можно рассматривать как сверхпроводники тепла (наивысшие значения коэффициента теплопроводности углеродной нанотрубки – более 3000 Вт/(м·К) [2]), это не значит, что они могут иметь такой же высокий уровень теплопроводности, будучи интегрированными в другие материалы. Поскольку у атомов, формирующих углеродные нанотрубки, частота колебаний намного выше, чем у атомов окружающего их материала, то это приводит к большой величине термического сопротивления на границе между нанотрубками и другими компонентами материала. Поэтому значение теплопроводности полимеров с нанотрубками в качестве наполнителя оказывается на порядки ниже ожидаемого. Однако есть уверенность в том, что увеличения теплопроводности полимеров в 2-3 раза можно достигнуть путем мизерного количества добавляемого нанонаполнителя (до 1%). Проблема заключается в трудности диспергирования, рассредоточения наночастиц в полимерной матрице без их слипания, так как особые свойства углеродных нанотрубок (и других нанонаполнителей) полнее всего проявляются тогда, когда они находятся в изолированном состоянии. В этом случае полимерная матрица переходит в состояние граничного слоя со свойствами, отличными от объемных образцов полимера.

Процесс теплопереноса в полимерных системах и композитах в силу многообразия факторов, определяющих их свойства, отличается исключительной сложностью и практически мало изучен. Теплоперенос в ненаполненных полимерах в значительной степени зависит от структуры полимера в целом, степени упорядоченности структурных элементов в пределах одной макромолекулы и внутримолекулярной подвижности.

Введение в полимерную систему нанонаполнителей приводит к существенному изменению ее механических, теплофизических, электрических и других свойств. При введении наполнителей возрастает также гетерогенность полимерной системы на макроско-

пическом уровне. При наполнении аморфных полимеров с поверхностью наполнителя взаимодействуют как отдельные макромолекулы, так и надмолекулярные структуры.

Тепоперенос в полимерных нанокомпозитах. Перенос тепла в полимерных нанокомпозитах, наполненных углеродными нанотрубками, осуществляется теплопроводностью. Поскольку углеродные нанотрубки обнаруживают электронную проводимость, то теплопроводность будет определяться не только фононной, но и электронной составляющими. Однако количество свободных электронов в углеродных нанотрубках мало по сравнению с металлами: число Лоренца для них на два порядка больше [3]. Поэтому процесс переноса тепла в углеродных нанотрубках можно отнести в основном к механизму фононной проводимости. Поскольку данный процесс в полимерах также определяется фононной проводимостью, то перенос тепла в полимерном нанокомпозите в целом предполагает общий фононный механизм. Основная характеристика фононной теплопроводности – длина свободного пробега фонона, чем она больше, тем больше теплопроводность. При высоких температурах длина свободного пробега ограничена межфононным взаимодействием и обратно пропорциональна температуре. С понижением температуры фонон-фононное взаимодействие уменьшается, и теплопроводность при низких температурах будет определяться рассеянием фононов на межфазных границах и границах кристаллов.

В композиционных материалах процессы теплопереноса обусловлены как теплопроводностью отдельных компонентов, так и в значительной мере пограничным слоем наполнитель – связующее. Его структура и физико-механические изменения в зависимости от внешних воздействий до сих пор изучены недостаточно. Экспериментальные данные ввиду этого имеют особую ценность при создании и эксплуатации устройств из композиционных материалов.

В последние годы широко исследовались механические и электрофизические свойства углеродных нанотрубок и полимерных композитов на их основе. Что касается теплофизических свойств (удельная теплоемкость, тепло- и температуропроводность), то таких работ явно недостаточно. Кроме того, опубликованные результаты обнаруживают большой разброс характеристик [4-8].

Экспериментальная часть. Объект исследования – полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы, наполненные наноструктурными порошками. В качестве нанонаполнителей выбраны углеродные нанотрубки, бемит и аэросил в достаточно малых концентрациях (от 0,05 до 3,0 мас.%), поскольку именно они дают самый значительный эффект при наполнении полимерных композитов [9–11]. С целью проверки влияния малых концентраций микронаполнителей на теплопроводность композиционных материалов были исследованы эпоксидные композиты с концентрацией 0,1 масс.% активированного угля.

Углеродные нанопорошки, используемые в качестве наполнителя в полимерных нанокомпозитах, были получены в Институте тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления [12, 13]. В качестве исходного сырья использовалась смесь метана с воздухом. Данные наноматериалы содержат помимо углеродных нанотрубок примеси аморфного углерода, наночастицы графита и металла катализатора. Поэтому важной стадией в производстве углеродных нанотрубок является их очистка от примесей для получения нанотрубок максимальной степени чистоты. Все нанонаполнители представлены порошками, прошедшими очистку (нагрев на воздухе, обработка соляной или азотной кислотой с последующей термообработкой). Однако плотность, а значит, и их пористость, были различны. Так, порошки, содержащие многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), имели плотность 260 кг/м^3, а нанопорошки, содержащие одностенные нанотрубки (ОУНТ), – 100 кг/м^3. Различия значений плотности свидетельствуют о разной пористости, а также о существенных различиях в удельной поверхности получаемых наноматериалов.

При создании нанокомпозитов основной проблемой является процесс равномерного диспергирования нанонаполнителей в полимерной матрице, поскольку ультрадисперсные частицы склонны к агрегации. Обзор существующих методов изготовления эпоксидных нанокомпозитов показал, что существуют некоторые общие принципы формирования таких материалов. Во-первых, эпоксидная смола при комнатной температуре обладает высокой вязкостью. Поэтому обычно для ее уменьшения эпоксидную смолу обычно либо нагревают приблизительно до 50 ºС, либо разбавляют различными разбавителями, например, ацетоном. Во-вторых, отвердитель не сразу вводят в эпоксидную смолу, а сначала добавляют наночастицы и производят механическое смешение компонентов. Для более равномерного диспергирования наночастиц в полимерной матрице кроме механического смешения используют различные внешние энергетические воздействия: ультразвуковое, магнитные и электрические поля. В-третьих, отверждение проводят ступенчато: сначала при комнатной температуре, затем при повышенных температурах.

Нами за основу взята эпоксидная смола, входящая в состав универсального эпоксидного клея ЭДП. Разбавителем служил ацетон. Использовалось механическое и ультразвуковое смешение компонентов. Отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Температуры и время отверждения варьировались. Однако наилучшие результаты получились при следующей схеме термообработки: 16 ч при комнатной температуре, затем 3 ч при 60 ºС и 3 ч при 130 ºС.

Плотность всех исследуемых нанокомпозитов была приблизительно одинаковой (1110 кг/м^3), поскольку концентрация нанонаполнителя слишком мала, чтобы оказывать существенное влияние на плотность.

Измерения удельной теплоемкости проводились на приборе ИТ-С-400, а коэффициента теплопроводности проводились на приборе ИТ-λ-400 методом монотонного нагрева [14] при температурах от –150 до 150 ºС с погрешностью 5%. Образец сначала охлаждался до температуры кипения жидкого азота, а затем нагревался в адиабатических условиях со скоростью 6 К/мин до 150 ºС.

Результаты и их обсуждение.

Теплопроводность. На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности порошков углеродных наноматериалов, использованных в качестве наполнителей в эпоксидных нанокомпозитах.

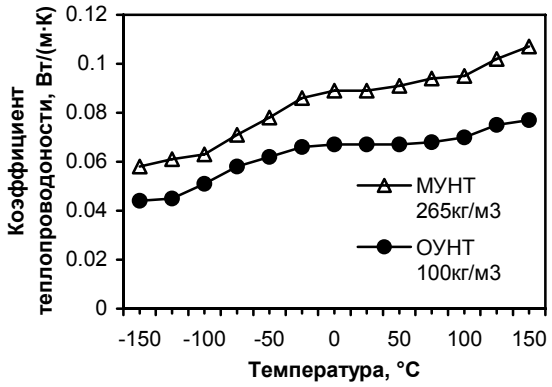


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности углеродных нанонаполнителей

Несмотря на наноразмерный характер порошков, теплопроводность в макроскопическом масштабе у порошков в состоянии свободной засыпки оказывается на много порядков меньше, чем расчетная, прогнозируемая, теплопроводность отдельной нанотрубки. Это связано с тем, что в порошке нанотрубки расположены хаотично, и их упаковка достаточно неплотная. Образцы получаются высокопористыми, что существенно снижает коэффициент теплопроводности. Коэффициент теплопроводности нанопорошка ОУНТ ниже, чем у порошка МУНТ, поскольку и плотность у него меньше.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента теплопроводности эпоксидных нанокомпозитов с различными наполнителями с концентрацией 0,1 масс.%.

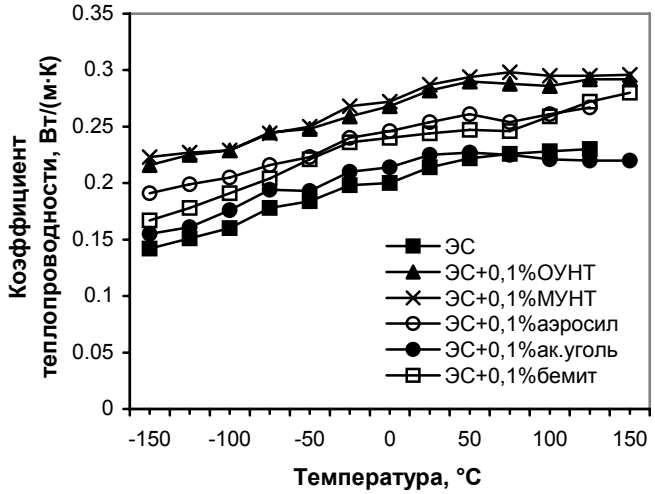


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности эпоксидных композитов с концентрацией наполнителя 0,1 масс.%

Наибольшее увеличение коэффициента теплопроводности наблюдается при наполнении эпоксидной смолы наноматериалами, содержащими МУНТ и ОУНТ. Использование активированного угля в качестве наполнителя разрыхляет структуру смолы, что приводит к уменьшению теплопроводности композита по сравнению с чистой эпоксидной смолой при повышенных температурах. Небольшие количества аэросила также увеличивают теплопроводность эпоксидной смолы, хотя и не в такой степени, как углеродные наноматериалы. Поскольку аэросил имеет средний размер частиц от 7–25 нм и обладает развитой поверхностью (удельная поверхность составляет от 115 до 380 $м^2/г$) [15, 16], то его также можно отнести к разряду нанонаполнителей. До температуры 50 ºС коэффициент теплопроводности можно аппроксимировать линейной зависимостью. Температура точки перегиба характеризует подход к зоне стеклования.

Бемит имеет в своем составе как наночастицы, так и микрочастицы. Удельная поверхность бемита может достигать 350 $м^2/г$ [17]. Поэтому композит, наполненный бемитом, имеет промежуточное значение теплопроводности, близкое к значению теплопроводности композита, наполненного аэросилом. Однако при низких температурах его теплопроводность приближается к теплопроводности чистой смолы.

Несмотря на то, что теплопроводность нанонаполнителей сильно отличается друг от друга (2,93 Вт/(м·К) для SiO_2 [16] и 3000 Вт/(м·К) для ОУНТ [2]), теплопроводности нанокомпозитов близки по величине. Здесь имеет место влияние огромной площади поверхности раздела фаз и термического сопротивления на этой границе. Повышение же коэффициента теплопроводности нанокомпозита при малых концентрациях нанонаполнителя связано с изменением структуры и свойств межфазного слоя в эпоксидном полимере.

Чтобы сравнить температурные зависимости теплопроводности всех образцов, значения можно нормировать по их коэффициенту теплопроводности при комнатной температуре (25 ºС). Такие нормированные температурные зависимости показаны на рис. 3. Все материалы обнаруживают почти линейную зависимость, однако, наклон этих зависимостей разный, особенно при низких температурах.

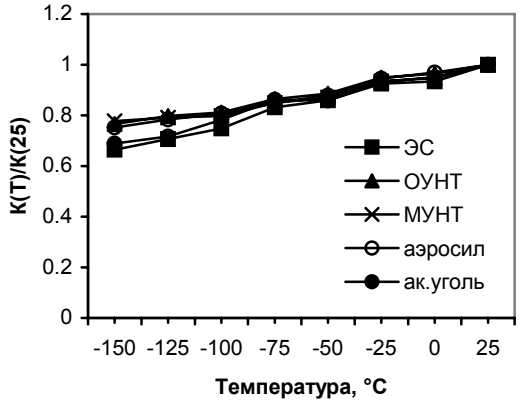


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности эпоксидного композита при концентрации наполнителя 0,1 мас.%, нормированного к значению теплопроводности при 25 °С

Таким образом, можно оценить теплопроводность любого нанокомпозита при любой температуре в диапазоне от –150 до 25 ºС, измерив его теплопроводность при комнатной температуре. Температурную зависимость нанокомпозитов можно охарактеризовать квазилинейной зависимостью

$$\lambda(t)/\lambda(25) = 1.4\cdot10^{-3}\times t + 0{,}965,$$

а температурную зависимость эпоксидной смолы и композита с наполнением активированным углем квазилинейной зависимостью

$$\lambda(t)/\lambda(25) = 1.93\cdot10^{-3}\times t + 0.952,$$

где $\lambda(t)$ – коэффициент теплопроводности при температуре t ºС, а $\lambda(25)$ – коэффициент теплопроводности при температуре 25 ºС, t – температура.

Исследования влияния концентрации углеродного нанонаполнителя на теплопроводность эпоксидного нанокомпозита с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) проводились при концентрациях (масс.%): 0,0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 и 3,0. На рис. 4 приведена зависимость коэффициента теплопроводности данного материала при комнатной температуре от концентрации.

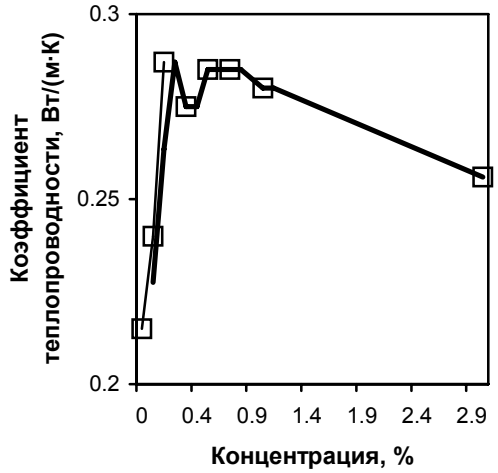


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации МУНТ

Как видим, даже такая концентрация многостенных углеродных нанотрубок, как 0,05 масс.%, повышает коэффициент теплопроводности. Максимальное увеличение наблюдается не при одной какой-то концентрации, а в интервале от 0,1 – 1,0 масс.%. С увеличением концентрации до 3,0 масс.% происходит резкое падение теплопроводности нанокомпозита. Чтобы понять такое поведение концентрационной зависимости теплопроводности, необходимо рассмотреть механизм переноса тепла. Предполагая фононный механизм теплопроводности, наблюдаемое поведение может быть объяснено силами взаимодействия между нанонаполнителем и эпоксидной матрицей на межфазных границах и в межфазных слоях. Поскольку углеродные нанотрубки имеют кристаллическую структуру решетки, они обнаруживают значительно большую теплопроводность по сравнению с аморфной эпоксидной матрицей. Можно предположить, что теплоперенос происходит преимущественно через углеродные нанотрубки из-за большей длины свободного пробега фононов в кристаллической графитовой структуре по сравнению с аморфной структурой матрицы.

Реальные углеродные нанотрубки характеризуются большим аспектным отношением (отношение длины к диаметру), большой межфазной поверхностью и достаточно дефектной структурой кристаллической решетки. В фононном теплопереносе в материалах доминируют эффекты рассеяния на межфазных границах и на дефектах. Кроме того, наблюдается затухание амплитуды колебаний фононов. Вероятность такого события, как рассеяние, пропорциональна числу дефектов и общей площади поверхности раздела фаз, и определяет эффективность проводника тепла. Чем больше плотность дефектов и чем больше межфазная поверхность, тем хуже теплопроводность.

Аспектное отношение частиц наполнителей, действующих как проводники тепла в полимерах, также оказывает сильное влияние, особенно если частицы ориентированы. Высокое аспектное отношение высокотеплопроводных наполнителей позволяет фононам распространяться на большое расстояние без каких-либо переходов от частицы к частице, т.е. без рассеяния на границах. Об этом свидетельствуют результаты сравнения нанокомпозитов, наполненных нанотрубками и аэросилом. Главным фактором, влияющим на теплопроводность, является большая поверхность раздела фаз, которая определяет рассеяние фононов на границах. Таким образом, именно поверхность раздела фаз – лимитирующий фактор в вопросе повышения теплопроводности полимеров. Аспектное отношение будет приобретать все большую значимость по мере уменьшения площади межфазной поверхности.

Другой причиной уменьшения теплопроводности нанокомпозита при увеличении концентрации наполнителя является рассеяние фононов при переносе от одной нанотрубки к другой, что может наблюдаться в случае агломератов нанотрубок, а также при плохой пропитке связующим пачек, пучков и жгутов нанотрубок.

Низкие температуры влияют на структуру композитов. В силу различия в коэффициентах теплового расширения наполнителя и связующего при охлаждении может происходить растрескивание с образованием микро- и макропористости. В результате уменьшается теплопроводность материала. На рис. 6 показаны температурные характеристики коэффициента теплопроводности эпоксинанокомпозита с разной концентрацией МУНТ. Наибольшее увеличение теплопроводности во всем температурном диапазоне имеет нанокомпозит с 0,1 масс.% МУНТ. По-видимому, именно такая концентрация является оптимальной для данного материала.

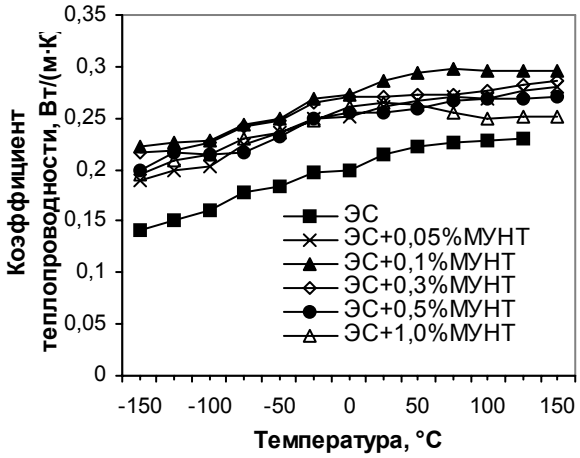


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности эпоксидного нанокомпозита с разной концентрацией МУНТ

Удельная теплоемкость. Результаты экспериментального исследования удельной теплоемкости показывают, что удельная теплоемкость всех материалов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом диапазоне температур, что связано с увеличением подвижности кинетических элементов макромолекул при нагревании. Однако ход температурной зависимости C(T) не монотонный. Размораживание подвижности той или иной кинетической единицы макромолекулы полимера, происходящее при определенной температуре, отражается на температурной зависимости C(T) в виде релаксационных переходов (α,β,γ), чередования максимумов и минимумов, наиболее ярко выраженным из которых является α-релаксационный переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

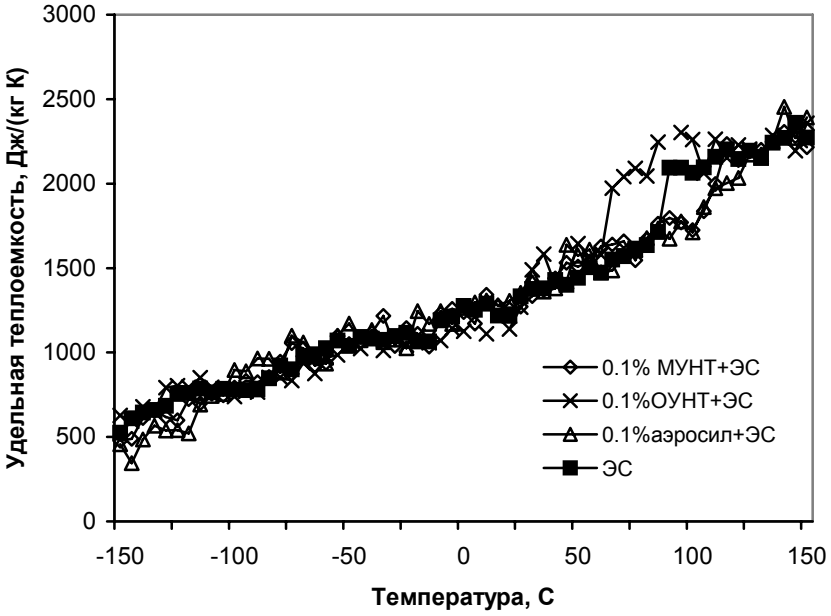


Рис.7. – Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидных нанокомпозитов с 0,1 масс.% нанонаполнителя.

На рис. 7 представлены температурные зависимости некоторых исследуемых материалов в диапазоне температур от – 150 ºС до 150 ºС. Как видим, удельные теплоемкости нанокомпозитов и эпоксидной смолы совпадают в пределах погрешности эксперимента при температурах ниже 25 ºС. Абсолютные значения удельной теплоемкости эпоксидной

смолы и нанокомпозитов на ее основе оказываются близкими, поскольку количество нанонаполнителя относительно мало. Кроме того, удельная теплоемкость самого нанонаполнителя, в данном случае углеродных нанотрубок, очень близка по абсолютной величине к удельной теплоемкости эпоксидной смолы [18, 19], что является следствием сильно развитой поверхности углеродных нанотрубок.

При повышении температуры начинают наблюдаться расхождения, особенно заметные при подходе к области расстекловывания полимера. Поскольку стеклование представляет собой динамический, неравновесный фазовый переход, не существует однозначно определяемой температуры стеклования, а существует интервал температур, в котором происходит переход эпоксидной смолы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Поэтому следует говорить о двух температурах: температуре перехода в стеклообразное состояние и температуре перехода в высокоэластическое состояние.

Эксперименты показали, что величина скачка удельной теплоемкости у всех исследуемых нанокомпозитов, а также у эпоксидной смолы приблизительно одинакова. Это свидетельствует о том, что углеродные нанотрубки вроде бы не оказывают существенного влияния на молекулярную подвижность макромолекул смолы. Однако введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к значительному изменению температурного интервала стеклования нанокомпозита, причем температуры перехода в высокоэластическое и в стеклообразное состояние начинают существенно зависеть от концентрации нанонаполнителя.

Температура стеклования является важной характеристикой наполненной системы, отражающей начало проявления сегментальной подвижности. Некоторыми авторами [20-22] было показано, что при введении углеродных нанотрубок, а также других нанонаполнителей, в полимерную матрицу температура стеклования может, как повышаться, так и понижаться.

Рассмотрим температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидного нанокомпозита, в котором наполнителем является наноматериал, содержащий одностенные углеродные нанотрубки (рис. 8).

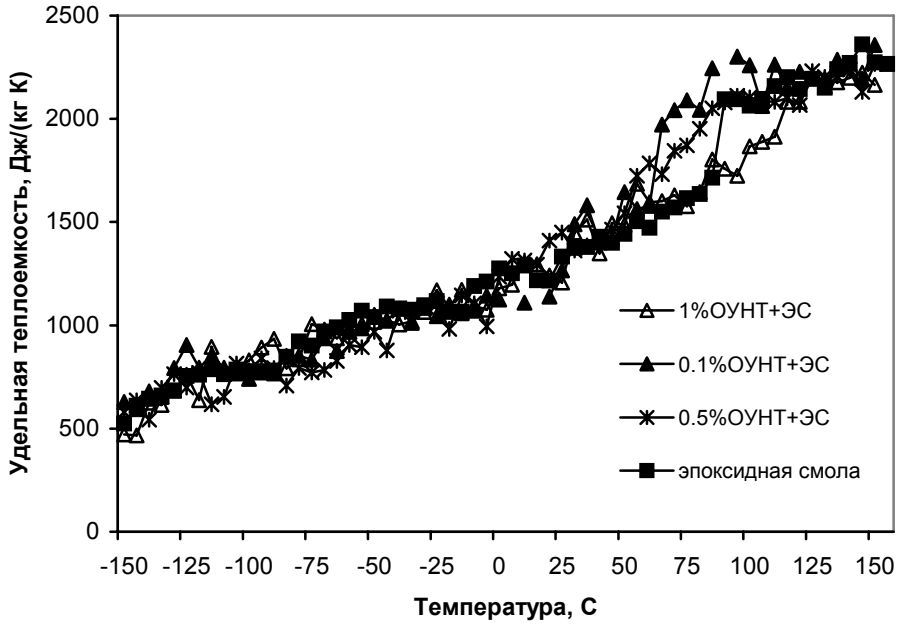


Рис. 8. Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидного нанокомпозита с одностенными углеродными нанотрубками.

Видно, что присутствие малого количества (0,1 масс.%) наполнителя уменьшает температуру стеклования по сравнению с чистой эпоксидной смолой почти на 20 ºС. При-

чиной данного явления может быть разрыхление структуры в результате введения нанотрубок и, как результат, увеличение подвижности кинетических единиц макромолекул эпоксидной смолы при более низкой температуре. Увеличение концентрации нанонаполнителя приводит к постепенному ограничению подвижности макромолекул эпоксидной смолы и повышению температуры стеклования. Так, при концентрации 1,0 масс.% температура стеклования возрастает до 125 ºС, что уже на 25 ºС выше, чем у чистой смолы, и на 45 ºС выше, чем у композита с концентрацией 0,1 масс.%.

Для нанокомпозита, содержащего многостенные углеродные нанотрубки, наблюдается противоположная картина (рис. 9). При малой концентрации нанонаполнителя (0,05-0,1 масс.%) температура перехода в высокоэластическое состояние повышается на 10…15 ºС, а температурный интервал перехода увеличивается. При повышении концентрации нанонаполнителя температуры перехода, как в стеклообразное состояние, так и в высокоэластическое, сильно понижаются. Максимальное уменьшение температуры стеклования наблюдается при концентрации 1,0 масс.% (рис. 10). При этом температура перехода в стеклообразное состояние оказывается очень низкой (50 ºС), что на 30 ºС ниже, чем у чистой эпоксидной смолы. Температура окончания перехода в высокоэластическое состояние также сильно понижается, составляя 65 ºС против 100 ºС для чистой эпоксидной смолы.

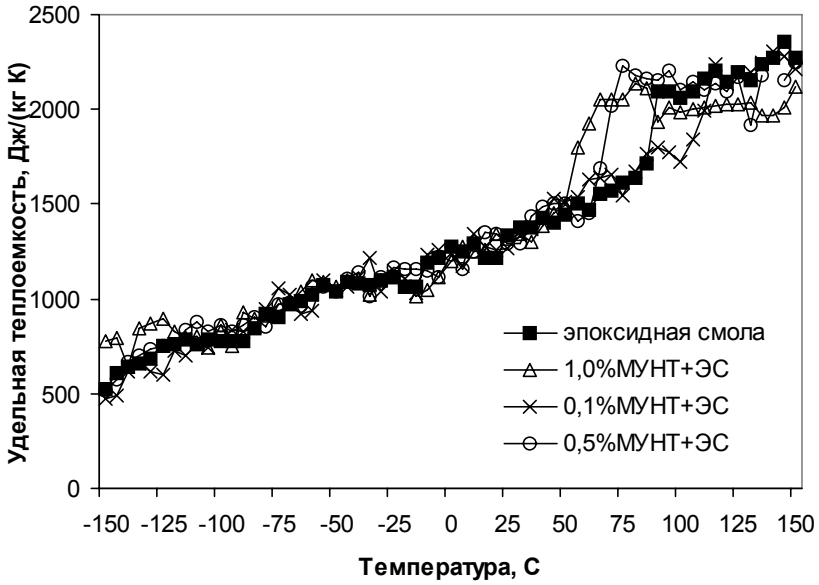


Рис. 9. Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидного нанокомпозита с многостенными углеродными нанотрубками.

По-видимому, это связано с тем, что многостенные углеродные нанотрубки имеют большую плотность и меньшую удельную поверхность, чем одностенные нанотрубки, т. е. площадь межфазной поверхности и протяженность межфазной границы между нанополнителем и связующим в композите с одностенными углеродными нанотрубками гораздо больше, чем в композите, содержащем многостенные углеродные нанотрубки той же концентрации. Поэтому и влияние межфазного взаимодействия более существенно проявляется при малых концентрациях именно в композите с одностенными нанотрубками. С увеличением концентрации многостенных углеродных нанотрубок до 3,0 масс.% температура стеклования опять повышается, поскольку увеличение концентрации наполнителя приводит к ограничению подвижности макромолекул.

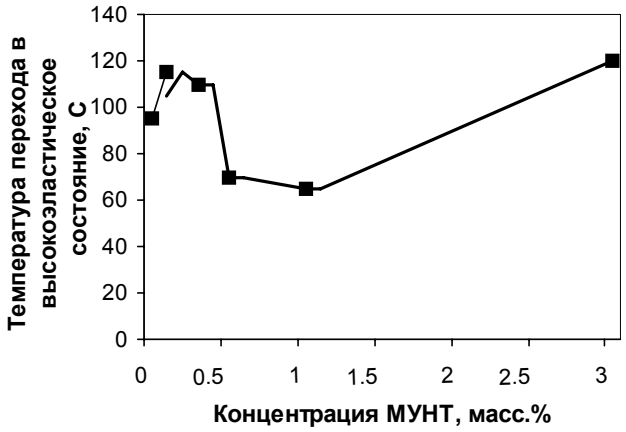


Рис. 10. Концентрационная зависимость температуры перехода в высокоэластическое состояние нанокомпозита, содержащего МУНТ

Таким образом, существует критическая степень наполнения нанокомпозита, при которой происходит существенное понижение температуры стеклования по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Поскольку все образцы были изготовлены при одинаковых условиях отверждения (температура и время выдержки), то поведение температуры стеклования не зависит от режима отверждения. Полученные результаты можно объяснить только тем, что введение нанотрубок изменяет межфазное взаимодействие, причем тип и концентрация нанонаполнителя оказывают решающее влияние на температурный интервал стеклования.

Причинами такого поведения являются:

• недоотверждение матрицы из-за взаимодействия гидроксильных групп на поверхности НТ с ЭС [23];

• подвижность НТ, сравнимая с сегментальной подвижностью полимера;

• разрыхление межфазных слоев, уменьшение плотности упаковки макромолекул;

• большая площадь межфазной поверхности.

Это обстоятельство очень важно с практической точки зрения, т. к. процесс отверждения полимера начинается при значительно более низкой температуре.

Похожее явление наблюдалось автором [22] при исследовании коэффициента термического расширения эпоксидных нанокомпозитов. Исходя из графика температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения эпоксидного нанокомпозита было показано, что температура стеклования композитов с 5 масс.% углеродных нанотрубок ниже, чем для 1 масс.% наполнения и намного ниже, чем у чистой эпоксидной смолы.

Еще одно объяснение такого уменьшения температур стеклования и перехода в высокоэластическое состояние состоит в том, что оно может быть результатом особого взаимодействия между нанотрубками и молекулами эпоксидной смолы. Молекулы эпоксидной смолы имеют размер 2,3нм×0,9нм×6,0нм, т.е. того же порядка, что и размер нанотрубок [24]. Присутствие нанотрубок может создавать интенсивное молекулярное взаимодействие между нанотрубками и молекулами смолы, препятствуя взаимодействию молекул смолы с молекулами отвердителя. Это может мешать формированию конечной сетчатой структуры матрицы в процессе отверждения. В результате будет уменьшаться плотность сшивки, понижая тем самым температуру стеклования материала.

Таким образом, в эпоксидных нанокомпозитах протекают два конкурирующих процесса: углеродные нанотрубки ограничивают подвижность макромолекул эпоксидной смолы, но одновременно уменьшают плотность сшивки и разрыхляют межфазные слои из-за недоотверждения связующего в материале.

С практической точки зрения понижение температуры стеклования полимера имеет большое значение. В результате снижения температуры стеклования расширяется тем-

пературная область высокоэластичного состояния полимеров, что важно для переработки пластических масс.

Заключение. Главным фактором, влияющим на процесс теплопереноса в полимерных нанокомпозитах, является большая поверхность раздела фаз, определяющая рассеяние фононов на межфазных границах и лимитирующая повышение теплопроводности нанокомпозитов. При использовании углеродных нанонаполнителей в эпоксидных композитах с целью увеличения теплопроводности предпочтение необходимо отдавать МУНТ, поскольку внешние слои МУНТ экранируют фононный перенос внутренних слоев от полимерной матрицы, а удельная площадь поверхности МУНТ по сравнению с ОУНТ меньше, что снижает все виды граничного рассеяния фононов.

Наполнение эпоксидной смолы углеродными нанотрубками в малой концентрации (от 0,1 до 1,0 масс.%) повышает теплопроводность на 45%Существует критическая степень наполнения нанокомпозита, при которой происходит существенное понижение температуры стеклования по сравнению с чистой эпоксидной смолой.

Для полной реализации свойств нанонаполнителей в нанокомпозите необходимо хорошо диспергировать их в полимерной матрице, привлекая разнообразные методы диспергации.

Литература

1. Vaia R. A., Wagner H. D.// Materials Today. 2004. November. P. 32–37.
2. Iijima S.// Nature. 1991. Vol.354. P. 56–58.
3. Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A.// Physical Review B. 1999. Vol.59, N 4. R2514–2516.
4. Vretenar V., Skakalova V., Kubicar L., Roth S.// EuroMat–2003, Lausanne, Switzerland, Sept. 1–5 2003. U2-1560.
5. Biercuk M. J., Llaguno M. C., Radosavljevic M. et al.// Appl. Phys. Letters. 2002. Vol. 80. P.2767–2769.
6. Nan C.-W., Shi Z., Lin Y.// Chem. Phys. Letters. 2003. Vol. 375. P. 666.
7. Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Fiedler B. et al.// Polymer. 2006. Vol. 47. P. 2036–2045.
8. Song Y. S., Youn J. R. Properties of epoxy nanocomposites filled with carbon nanomaterials. // Proc. 12th POLYCHAR World Forum on Advanced Materials. Portugal, Jan. 6–9 2004.
9. Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M.// Advanced Matter. 2000. Vol.12, No. 10. P. 750–753.
10. Allaoui A., Bai S., Cheng H. M., Bai J. B.// Compos. Sci. Tech. 2002. Vol. 62. P. 1993–1998.
11. Lau K. T., Shi S. Q., Cheng H. M.// Comp. Sci. Tech. 2003. Vol. 63. P. 1161–1164.
12. Zhdanok S. A., Buyakov I. F., Chernukho A. P. et al.// Nanotechnology in Physics, Chemistry and Biotechnology, St-Petersburg, 2002.
13. Буяков И. Ф., Волжанкин В. М., Крауклис А. В. и др.// Тепло- и массоперенос – 2005. Мн., 2005. С.118–121.
14. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. М., 1972.
15. Малыгин А. А. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, № 1. С. 32–38.
16. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. М., 1981.
17. Alphonse P., Courty M. // Thermochimica Acta. 2005. Vol. 425. P.75–89.
18. Evseeva L.E., Tanaeva S.A. Heat capacity of carbon nanopowders in the temperature range from –100^{0}C up to 250^{0}C // 6th Int.Symp. on Advanced Composite Technologies. – Greece, Corfu, 16 - 18 May 2007. – (COMP07-042).

19. Евсеева Л.Е., Солнцев А.П., Танаева С.А., Шашков А.Е. Теплоемкость порошков углеродных наноматериалов в диапазоне температур от –100 до 250 ^{0}C // Межд.семинар «Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь-Россия» 13-15 окт.2004г. Минск.
20. Ton-That M.T., Ngo T.D., Ding P., Fang G., Cole K.C., Hoa S.V. Epoxy nanocomposites: Analysis and kinetics of cure.// Polym. Eng. Sci. – 2004. – 44:1132-1141.
21. Miyagawa H., Rich M.J., Drzal L.T. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced by carbon nanotubes and vapor grown carbon fibers // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 442, No.1-2. – P. 67…73.
22. Gonnet Ph. Thermal conductivity and coefficients of thermal expansion of SWNTs/Epoxy nanocomposites. FSU thesis. – Florida, 2004.
23. Евсеева Л.Е., Танаева С.А. Влияние адсорбированной влаги в углеродных нанонаполнителях на теплофизические характеристики эпоксидных нанокомпозитов.// «Тепло- и массоперенос-2008», Минск, 2009, с.364-368.
24. Ashley Liao. Processing Technique and mechanical properties of functionalized SWNT-reinforced composites. FSU thesis. – Florida, 2003.

УДК 536.655

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ (ДАВЛЕНИЯ)

Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, Арутюнов Б. А.

Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва

Для построения обобщенной зависимости приведенной теплоты парообразования от приведенной плотности использован метод, разработанный в работе [1], основой которого является термодинамический анализ процесса фазового перехода жидкость-пар, позволивший найти в этой области фундаментальную точку, выбранную в качестве масштабного состояния, отвечающего абсолютному минимуму свободной энергии. Обработка экспериментальных данных о теплоте парообразования в приведенной форме проводилась в виде:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \qquad (1)$$

Результаты обработки в виде (1) приводятся на рис.1 для индивидуальных углеводородов и на рис.2 для их бинарных смесей. Как видно из рис.1, наблюдается хорошее согласование экспериментальных данных разных авторов для различных индивидуальных веществ [2 ÷ 5].

Результаты обработки в виде (1) для бинарных смесей органических веществ. показали хорошее совпадение с данными, полученными расчетным путем с помощью программы ПРО-2.

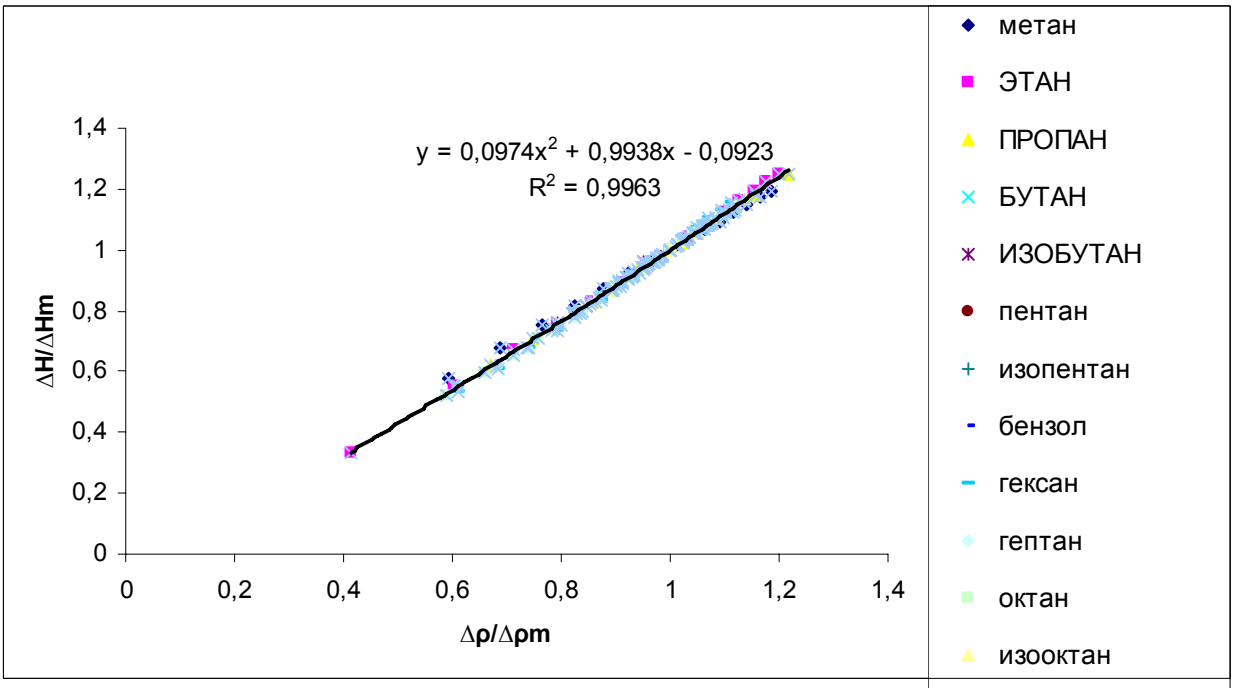


Рис.1. Зависимость $\frac{\Delta H}{\Delta H_m}$ от приведенной плотности $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}$ для чистых веществ

Полученные результаты были аппроксимированы в виде полиномов, которые имеют следующий вид:

- для индивидуальных веществ

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0,0974\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right)^2 + 0,9938\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) - 0,0923, \qquad (2)$$

- для бинарных смесей

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0,1364\left(\frac{\Delta\rho_{см}}{\Delta\rho_{тсм}}\right)^2 + 0,4158\left(\frac{\Delta\rho_{см}}{\Delta\rho_{тсм}}\right) + 0,4542. \qquad (3)$$

Погрешность ΔH_m и $\Delta H_{тсм}$ по формулам (2) и (3) не превышает 4%. Для определения масштабов приведения для искомой величины и аргументов требуются температурные зависимости $\rho'(T)$, $\rho''(T)$, $\overline{\rho}'_{см}(T)$, $\overline{\rho}''_{см}(T)$. Обработка экспериментальных данных по определению T_m и $T_{тсм}$ показала, что существует связь между T_m (температурой в точке минимума свободной энергии) и критической температурой T_k в виде:

$$T_m \cong 0,76T_k. \qquad (4)$$

Расхождения T_m для различных индивидуальных веществ и их бинарных смесей, определенных по уравнению (4) и по экспериментальным данным не превышает 3%, что меньше погрешности определения T_k.

Для бинарных смесей $T_{ксм}$ были рассчитаны по формуле (2)

$$T_{ксм} = \sum \Phi_i T_{ki}. \qquad (5)$$

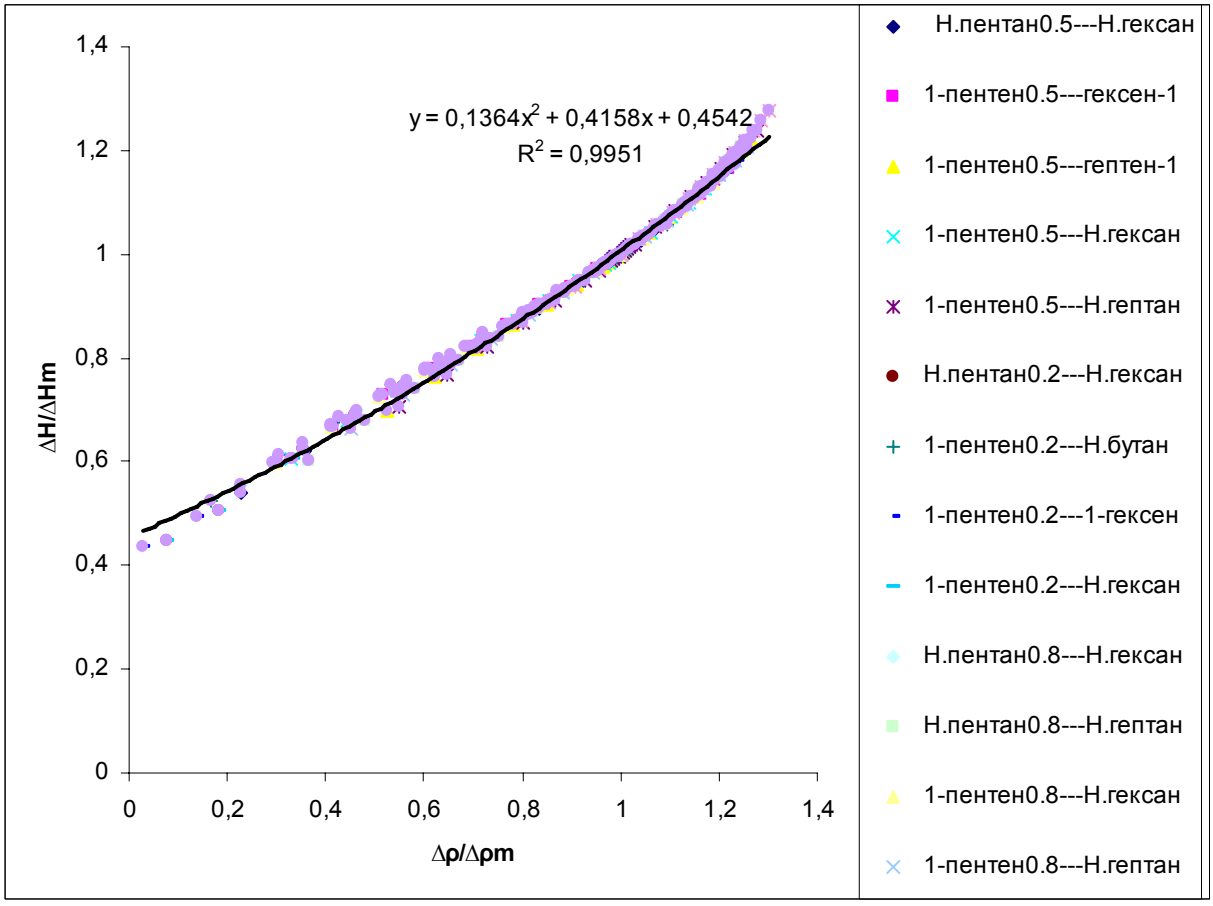


Рис. 2. Зависимость $\frac{\Delta H_{см}}{\Delta H_{тсм}}$ от приведенной плотности $\frac{\Delta\rho_{см}}{\Delta\rho_{тсм}}$ для смесей.

Наличие связи между T_m и T_k существенно сокращает объем необходимой информации. Что касается масштаба для искомой величины ΔH_m, то здесь необходимо располагать одним значением ΔH при заданном значении $T(\Delta\rho)$, чтобы определить ΔH_m и $\Delta H_{тсм}$ по уравнениям (2) и (3). Для этого можно воспользоваться любым из методов [1], разработанных для определения ΔH индивидуальных веществ при давлении 0,1 МПа. Для определения $\Delta H_{тсм}$ при давлении 0,1 МПа, можно также воспользоваться методом, разработанным авторами этой статьи [2].

Учитывая то обстоятельство, что измерения свойств веществ проводятся в зависимости от T или P, для упрощения расчетных операций, была предпринята попытка замены приведенной переменной $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}$ на $\frac{T}{T_m}$. Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования в виде

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \tag{7}$$

приводятся на рис.3 и 4.

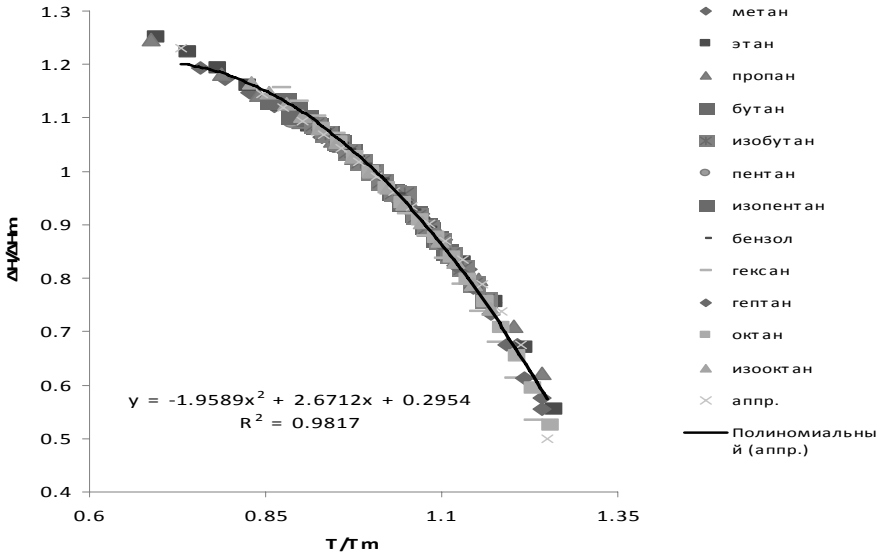


Рис. 3. Зависимость $\frac{\Delta H}{\Delta H_m}$ от приведенной температуры $\frac{T}{T_m}$ для чистых веществ

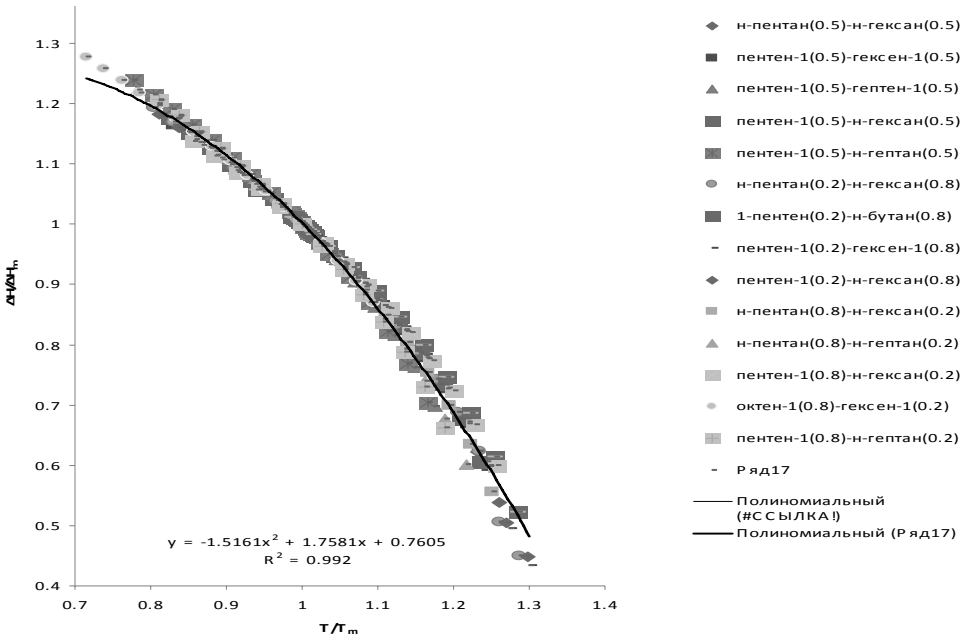


Рис. 4. Зависимость $\frac{\Delta H_{см}}{\Delta H_{тсм}}$ от приведенной температуры $\frac{T_{см}}{T_{тсм}}$ для смесей.

Результаты обработки были аппроксимированы и имеют вид:

- для индивидуальных веществ

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1{,}958\left(\frac{T}{T_m}\right)^2 + 2{,}671\left(\frac{T}{T_m}\right) + 0{,}295 \qquad (8)$$

- для бинарных смесей

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1{,}516\left(\frac{T}{T_{тсм}}\right)^2 + 1{,}758\left(\frac{T}{T_{тсм}}\right) + 0{,}76 \qquad (9)$$

Иллюстрация применимости разработанного метода представлена в виде таблиц 1 и 2 для теплот парообразования бинарных смесей взависости от темпратуры

Табл.1. Расчетные значения теплоты парообразования и T_m для смеси 1-пентен(0.5)-н-гептан(0.5)

T, K	ρ", кг/м³	ρ´, кг/м³	ΔHэкс	T/Tm	ΔH/ΔHm	Δρ/Δρm	ΔHрасч	δ%
300	3,201	659,745	364,352	0,777202	1,238833	1,276218	364,0344	-0,08717
310	4,918	650,046	357,351	0,803109	1,215029	1,254027	358,9417	0,445133
320	7,296	640,111	350,112	0,829016	1,190416	1,230093	353,4942	0,966047
330	10,492	629,915	342,611	0,854922	1,164912	1,204061	347,623	1,462869
340	14,676	619,428	334,82	0,880829	1,138421	1,175543	341,2549	1,921902
350	20,027	608,616	326,707	0,906736	1,110836	1,144124	334,3167	2,329223
360	26,726	597,436	318,232	0,932642	1,082021	1,10937	326,7365	2,672435
370	34,958	585,833	309,345	0,958549	1,051804	1,070814	318,4433	2,941165
380	44,905	573,74	299,985	0,984456	1,019979	1,027972	309,3717	3,12905
381	46	572,501	299,019	0,987047	1,016694	1,023435	308,4198	3,143896
382	47,115	571,255	298,049	0,989637	1,013396	1,018846	307,4587	3,157108
383	48,249	570,004	297,073	0,992228	1,010078	1,014209	306,4896	3,169792
384	49,403	568,746	296,091	0,994819	1,006739	1,009521	305,5113	3,181554
385	50,576	567,483	295,103	0,997409	1,00338	1,004786	304,5251	3,192815
386	51,768	566,213	294,109	1	1	1	303,5302	3,203316

387	52,981	564,936	293,109	1,002591	0,9966	0,99516	302,526	3,212794
388	54,214	563,653	292,103	1,005181	0,993179	0,990269	301,5132	3,221538
389	55,467	562,363	291,09	1,007772	0,989735	0,985326	300,4916	3,229779
390	56,74	561,066	290,071	1,010363	0,98627	0,98033	299,4611	3,237176
395	63,419	554,475	284,875	1,023316	0,968603	0,954535	294,1731	3,26393
400	70,633	547,689	279,499	1,036269	0,950325	0,927322	288,6536	3,275352
410	86,736	533,435	268,121	1,062176	0,911638	0,868312	276,8945	3,272232
420	105,193	518,039	255,721	1,088083	0,869477	0,802508	264,1192	3,284121
430	126,131	501,066	241,957	1,11399	0,822678	0,728815	250,2353	3,421409
440	149,66	481,695	226,212	1,139896	0,769143	0,645424	235,0633	3,91283

Табл.2. Расчетные значения теплоты парообразования и T_m для смеси 1-октен(0.8)-1-гексен(0.2)

T, K	ρ", кг/м^3	ρ´, кг/м^3	T/Tm	ΔHэкс	ΔH/ΔHm	Δρ/Δρm	ΔHрасч	δ%
300	1,003	701,918	0,714286	360,977	1,278356	1,303606	355,3175	-1,56784
310	1,629	693,769	0,738095	355,475	1,258871	1,287286	351,6852	-1,06611
320	2,544	685,469	0,761905	349,832	1,238887	1,270147	347,8935	-0,55412
330	3,838	677,005	0,785714	344,035	1,218358	1,251998	343,9037	-0,03818
340	5,615	668,366	0,809524	338,075	1,197251	1,232626	339,6734	0,472805
350	7,989	659,536	0,833333	331,936	1,175511	1,211788	335,1563	0,970143
360	11,088	650,499	0,857143	325,604	1,153087	1,189217	330,302	1,44285
370	15,047	641,236	0,880952	319,063	1,129923	1,164626	325,0591	1,879279
380	20,011	631,725	0,904762	312,292	1,105944	1,137704	319,3741	2,267772
390	26,128	621,938	0,928571	305,268	1,081069	1,108125	313,1938	2,596336
400	33,548	611,846	0,952381	297,964	1,055203	1,075555	306,4685	2,854207
410	42,424	601,408	0,97619	290,347	1,028228	1,039634	299,1483	3,031303
420	52,904	590,578	1	282,376	1	1	291,1898	3,121286
430	65,133	579,294	1,02381	274,001	0,970341	0,956269	282,5524	3,120924
440	79,252	567,478	1,047619	265,16	0,939032	0,908033	273,2003	3,032253
450	95,393	555,019	1,071429	255,767	0,905767	0,854841	263,1002	2,867147
460	113,679	541,759	1,095238	245,704	0,870131	0,79617	252,2188	2,651463

Обозначения: ΔH , ΔH_m – теплота парообразования вещества; $\Delta H_{см}$, $\Delta H_{тсм}$ – теплота парообразования смеси; $\Delta \rho$, $\Delta \rho_m$ – плотность вещества; $\Delta \rho_{см}$, $\Delta \rho_{тсм}$ – плотность смеси; $T_{ксм}$ – температура кипения смеси; T – текущая температура кипения; T_k – критическая температура индивидуального вещества; T_m – температура в точке минимума свободной энергии; v_{ki} – критический объем i-го компонента; y_i – мольная доля i-го компонента в смеси.

Литература

1. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. «Исследования термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар». М.Вестник МИТХТ, 2010, т.5, №2
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей Л.: Химия, 1982.-592с.
3. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.: М.-Л., 1966-с.184
4. Варгафтик Н.Б. Справочник термодинамическим свойствам газов и жидкостей – М.: Изд-во Наука, 1972-720с.
5. В.М.Татевский Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд-во: Московского университета, 1953
6. Yonglove B.A., Ely J.F. Termophysical Propeties of Metane, Ethane, Propane, Butane, isobutane – J. Phys. Chem. Ref. Data, vol., №4, 1987-584-723с.

УДК 536.22+532.133

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ

Арутюнов Б. А., Арутюнов А. Б., Кривчун Е. А.

Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва

Разработка обобщенной зависимости теплоты парообразования от температуры основана на фундаментальных положениях термодинамики: принципе минимальности характеристической функции[1]. Для построения обобщенных зависимостей свойств веществ в приведенной форме необходимо в PVT пространстве найти состояние, соответствующее наиболее устойчивому состоянию, т.е. абсолютный минимум характеристической функции. В зависимости от того, в каком виде предполагается представить это построение переменные задачи в обобщенных зависимостях, должны быть представлены либо в абсолютных величинах (h, u, σ, ρ' и т.д..), либо в виде приведенных разностей этих величин. В последнем случае, возможны разные варианты построения разности свойств веществ в зависимости от выбора реперного состояния (свойства вещества в идеально газовом состоянии, фундаментально физическом состоянии, например, критическая точка, тройная точка или некоторое другое стандартное состояние).

Практика показывает, что наиболее эффективным является первый из перечисленных методов.

В настоящей работе делается ссылка на то, что путь нахождения масштабов приведения области фазового перехода жидкость – пар для термодинамических свойств при построении обобщенных зависимостей для теплоты парообразования приводится согласно работе [2]. В области фазового перехода жидкость пар авторы [1] показывают, что существует фундаментальная точка Tm, сответствующая абсолютному минимуму свободной энергии, температура Tm связана простым соотношением с критической точкой Тк:

$$Tm=0{,}76\cdot Tk \qquad (1)$$

Расхождения Tm для чистых фреонов и их смесей представлены в таблице 1.

Табл.1

	Тм [K]	293,00		Тм [K]	289,00		Тм [K]	296,00
	Ткр [K]	381,50		Ткр [K]	379,50		Ткр [K]	386,50
R401A	**Тм/Ткр**	**0,77**	**R401B**	**Тм/Ткр**	**0,76**	**R401C**	**Тм/Ткр**	**0,77**
	Тм [K]	266,27		Тм [K]	270,00		Тм [K]	259,5
	Ткр [K]	349,00		Ткр [K]	356,10		Ткр [K]	346
R402A	**Тм/Ткр**	**0,76**	**R402B**	**Тм/Ткр**	**0,76**	**R404A**	**Тм/Ткр**	**0,750**
	Тм [K]	275,10		Тм [K]	275,00		Тм [K]	291,80
	Ткр [K]	359,60		Ткр [K]	355,60		Ткр [K]	380,50
R407C	**Тм/Ткр**	**0,77**	**R408A**	**Тм/Ткр**	**0,77**	**R409A**	**Тм/Ткр**	**0,77**
	Тм [K]	259,50		Тм [K]	289,00		Тм [K]	287,40
	Ткр [K]	343,70		Ткр [K]	381,50		Ткр [K]	381,50
R410A	**Тм/Ткр**	**0,76**	**R414B**	**Тм/Ткр**	**0,76**	**R416A**	**Тм/Ткр**	**0,75**
	Тм [K]	276,20						
	Ткр [K]	363,50						
R417A	**Тм/Ткр**	**0,76**						

Экспериментальные данные различных веществ и по соотношению (1) соответственно меньше 3%. Расчет Тк по известным методикам составляет не менее 3% [3]

В данной работе в качестве масштабов приведения как для искомой величины, так и для аргумента, выбраны их разности на линиях насыщения.

Тогда искомая функция можно записать в виде:

$$\Delta H/\Delta Hm = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \qquad (2)$$

где ΔH, ΔHm – теплоты парообразования при нормальном давлении и определенной температуре и при температуре абсолютного минимума свободной энергии соответственно, а $\Delta\rho$, $\Delta\rho_m$ - разность плотностей жидкой и паровой фазы при нормальном давлении и при температуре абсолютного минимума свободной энергии соответственно.

Обработка существующего экспериментального материала для различных фреонов в виде (2) приведены на рис. 1

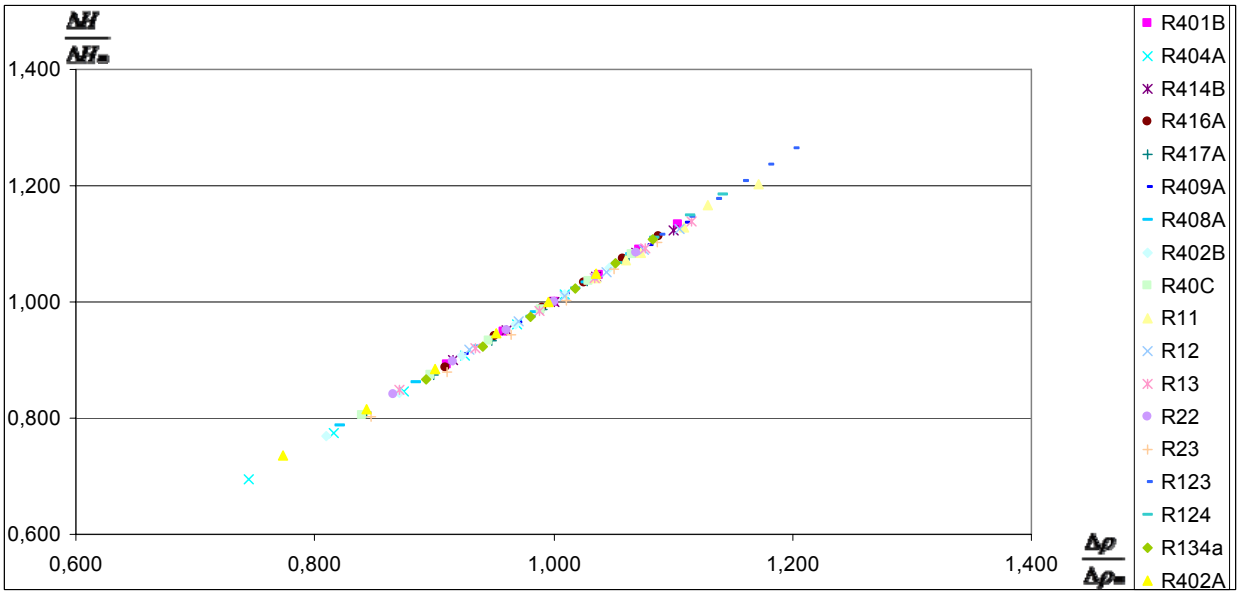


Рис. 1

Результаты обработки, представленные на рисунке 1 показывают хорошее совпадение экспериментальных данных для чистых веществ и их 2-х, 3-х и 4-х компонентных смесей. Полученные результаты можно представить в виде выражения:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = 1{,}2316 \cdot \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} - 0{,}2306. \qquad (3)$$

Максимальное расхождение между рассчитанными по уравнению (3) и экспериментальными данными составляет 1,6%. На рис. 2 представлены расхождения рассчитанных данных в зависимости от температуры.

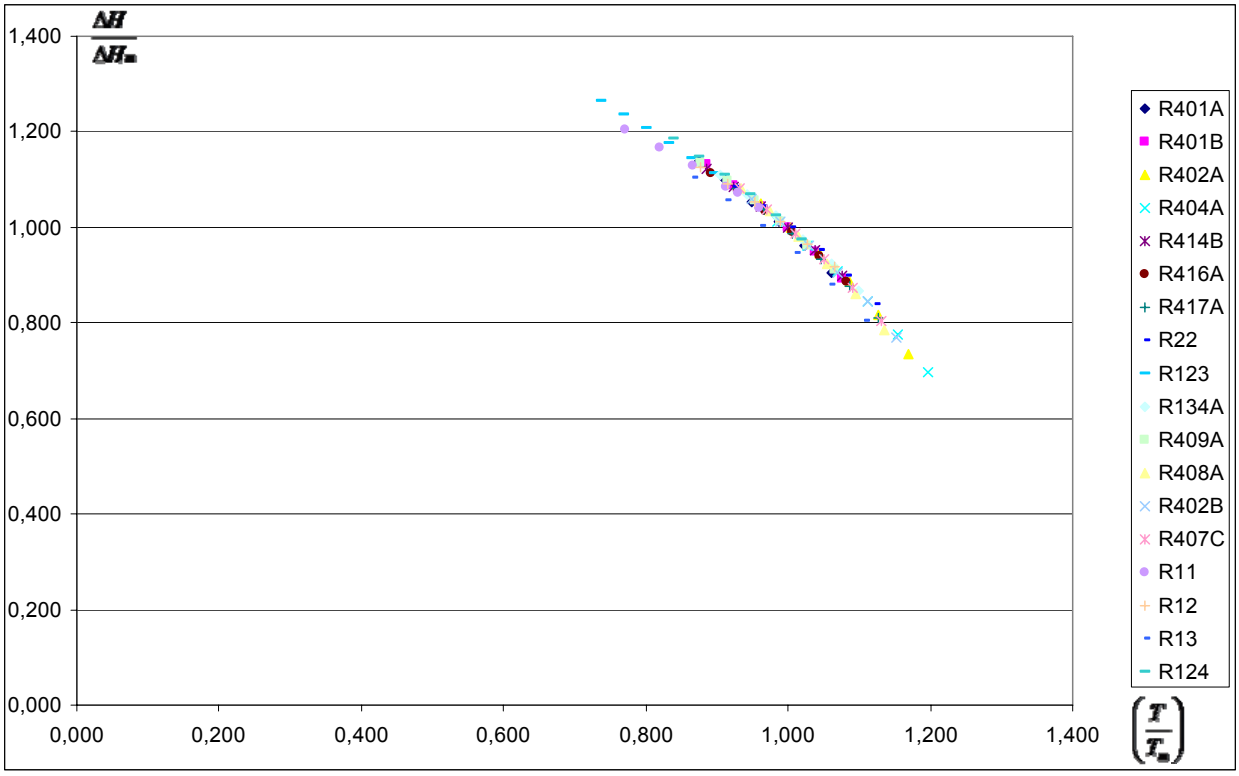


Рис. 2

Анализ уравнения (2) и (3) показывает, что для определения ΔH(T) необходимо располагать функцией $\rho'(T)$ $\rho''(T)$ и одним значением ΔH при заданной температуре.

С практической точки зрения, такая форма представления не удобна, так как требует большого объема дополнительных данных о свойствах. Для нахождения необходимых дополнительных данных можно использовать существующие методики их определения [3].

Что касается ΔH, то определения p для смесей при заданной температуре при давлении 760 мм Hg , то ее можно определить, используя различные программы (UNIFAC, PRO 2 и т.д.)

В работе [2] приводится более простые методы расчета, позволяющие определить ΔH для 2-х компонентных смесей при p=760мм Hg с погрешностью до 1,5 %.

Расчеты для 3-х и 4-х компонентных смесей представлены в табл. 2, по методам приведенным в работе [2].

Табл.2

фре-он	H расч КДж/кг	[3] КДж/кг	Погреш-ность	[4] КДж/кг	Погреш-ность	[5] КДж/кг	Погреш-ность
R401A	225,97			227,06	0,48	227,40	0,63
R401B	227,50	235,60	3,44	228,60	0,48	229,40	0,83
R401C	215,85	223,66	3,49			216,00	0,07
R402A	197,60			194,60	1,54	194,00	1,86
R402B	208,53	212,43	1,84	210,60	0,98	210,70	1,03
R407A	238,20						
R407B	198,04						
R407C	245,70	250,00	1,72	248,50	1,13	246,10	0,16
R408A	239,10	226,73	5,46	225,30	6,13	227,00	5,33
R409A	210,90			220,70	4,44	216,34	2,51
R414B	208,60			213,09	2,11		
R416A	198,44			199,14	0,35		
R417A	195,84			203,00	3,53		
R422A	172,60			178,80	3,47		

Относительно аргумента в уравнениях (2) и (3) были проведены дополнительные расчеты с заменой аргумента для выбора оптимального вида с точки зрения доступности дополнительных его данных и погрешности расчета. Были выбраны следующие формы представления:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right), \tag{4}$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\rho}{\Delta\rho_m}\right), \tag{5}$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\left(\frac{T}{T_m}\right)\right). \tag{6}$$

Анализ представленных соотношений (4)-(6) показывает, что с точки зрения доступности дополнительных данных уравнение (6) с практической точки зрения более удобно, т.к. вопрос о масштабе температуры прямо рассчитывается из формулы (1).

Что касается погрешности расчета ΔH(T), то здесь расхождения возрастает незначительно по уравнению (2) и (3) и составляет 1,6 %. При сопоставлении с расчетами (4) и (5) погрешности составляют соответственно 4,4 % и 4,6 %

Результаты обработки в форме (6) аппроксимированы в виде полинома:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1.2506\cdot\left(\frac{T}{T_m}\right)\text{^}2+1.2375\cdot\left(\frac{T}{T_m}\right)+1.0108 \tag{7}$$

Таким образом, результаты исследования показали обоснованность построения обобщенных зависимостей в приведенной форме теплоты парообразования индивидуальных фреонов и их смесей. Решение поставленной задачи является универсальным, беспараметрическим, позволяющих с погрешностью от 1,6 до 4,4% определить теплоту парообразования функции температуры в зависимости от выбранной переменной задачи для чистых фреонов и их смесей.

Литература

1. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. «Исследования термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар». М.Вестник МИТХТ, 2010, т.5, №2
2. Арутюнов Б.А., Юсуф А.М. «Температурная зависимость теплоты парообразования чистых углеводородов и их бинарных смесей», М.Вестник МИТХТ, 2010, т.5., №2
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по термодинамическим свойствам газов и жидкостей – М.: Изд-во Наука, 1972 – с. 720
4. Refrigerant reference guide, UK, National refrigerants of America, 2006, 4 edition p.15-60
5. http://www.allchemi.com/rus/refregerants/

УДК 536.2.08

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО КАК ЭТАЛОН КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ НЕРАССЕИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Битюков В. К., Петров В. А.

Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)
Россия, г. Москва

Полупрозрачные нерассеивающие материалы, к которым относятся стекла и монокристаллы различных диэлектриков и полупроводников, используются в различных областях техники и в технологических процессах при высоких температурах. В этих условиях перенос энергии осуществляется совместно как теплопроводностью, так и излучением. Для его описания используется аппарат радиационно-кондуктивного переноса энергии (РКПЭ), опирающийся на уравнение переноса излучения и уравнение закона сохранения энергии. В последнее входит коэффициент фононной (кондуктивной) теплопроводности Λ, который может быть определен экспериментально как результат решения обратной коэффициентной задачи РКПЭ с использованием известных данных по спектральной зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления в области полупрозрачности. Математический аппарат, используемый при решении обратной коэффициентной задачи РКПЭ, является достаточно громоздким и всегда необходимо убеждаться в правильности проведения численных решений. Кроме того, в любой экспериментальной установке, на которой исследуется РКПЭ в изучаемых полупрозрачных материалах, есть свои источники погрешностей и неопределенности граничных условий. Это предопределяет необходимость иметь эталонный материал, с помощью которого можно проверить как правильность численных решений обратной коэффициентной задачи РКПЭ, так и оценить погрешность определения коэффициента кондуктивной теплопроводности λ, не отягощенного влиянием переноса энергии излучением. Именно эта величина λ и является физической характеристикой материала.

В результате обработки и критического анализа имеющихся в литературе данных о спектральных и температурных зависимостях коэффициента поглощения и показателя преломления в 1982-1985 г. в Институте высоких температур АН СССР были разработаны таблицы указанных оптических свойств, рекомендованные службой ГСССД в качестве таблиц стандартных справочных данных [1-4]. Что же касается коэффициента теплопроводности λ, то до настоящего времени рекомендуемых данных в области температур, где влияет перенос энергии излучением, нет. Две из имеющихся рекомендаций по коэффициенту теплопроводности оптических кварцевых стекол [5, 6] не принимали во внимание влияние переноса энергии излучением, и их данные в области высоких температур существенно завышены, а наиболее поздняя и корректно выполненная работа [7] содержит лишь рекомендации по температурной T зависимости $\lambda(T)$ для области сравнительно низких температур, где вкладом излучения в суммарном потоке энергии можно пренебречь. Между тем к настоящему времени в литературе имеется достаточное количество работ, посвященных исследованию λ оптических кварцевых стекол в области температур, где осуществляется совместный РКПЭ. Результаты этих работ представлены на рис. 1.

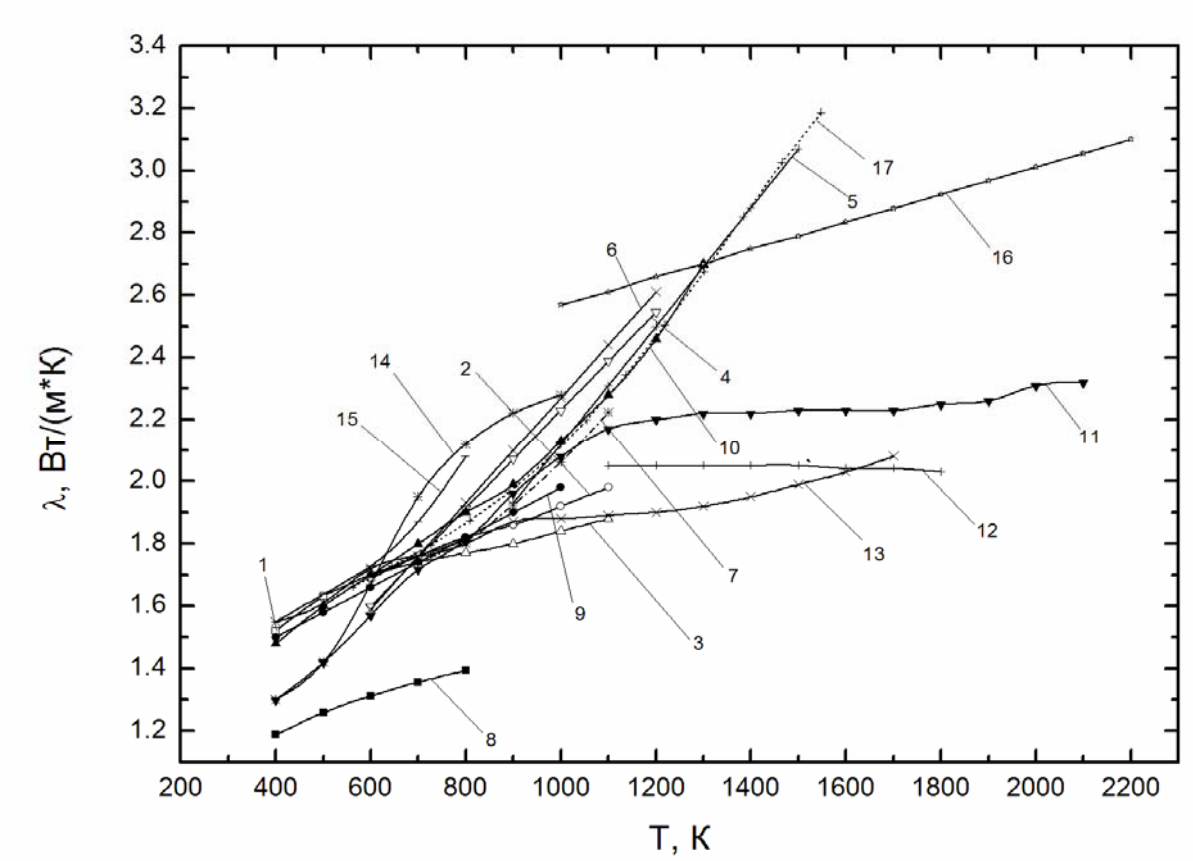


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности оптических кварцевых стекол по данным различных авторов: 1–[7]; 2, 3–[12, 13]; 4–[15]; 5, 6–[17]; 7– результаты [12], пересчитанные авторами [15]; 8–[10]; 9–[20]; 10–[11]; 11, 12, 13, 14–[8]; 15–[9]; 16–[21]; 17– рекомендуемые данные

Все имеющиеся работы по определению коэффициента теплопроводности λ оптических кварцевых стекол могут быть разделены на два класса.

В работах, принадлежащих к первому классу, радиационный перенос энергии не учитывался, а его влияние уменьшалось за счет создания некоторых специальных условий при проведении измерений. Первым исследованием такого рода была работа Рэя и Коннолли [8]. В этой работе исследования коэффициента теплопроводности проводились стационарным методом, и эксперимент заключался в нагревании электрическим током до необходимой температуры тонкой вольфрамовой проволоки, которая располагалась вдоль оси цилиндрической трубки из кварцевого стекла и находилась в хорошем тепловом контакте со стеклом. Проволока одновременно являлась и термометром сопротивления. Температура наружной поверхности кварцевой трубки поддерживалась постоянной с помощью водяного охлаждения. Это достигалось за счет правильно подобранных значений плотности теплового потока, проходящего через наружную поверхность трубки. Оценки показывают, что практически, начиная с самых низких температур измерений, теплоотдача с поверхности трубки осуществлялась в режиме поверхностного кипения, что обеспечивало высокие коэффициенты теплоотдачи и очень малое изменение температуры поверхности при увеличении мощности нагревателя вплоть до предельных температур, которые на внутренней поверхности трубки достигали 2100 К. Это дало возможность авторам [8] получать значения коэффициента теплопроводности для температур, соответствующих температуре внутренней поверхности трубки. Одновременно такая постановка эксперимента обеспечивала и доминирующую роль переноса энергии теплопроводностью в общем потоке энергии, проходящем через кварцевую трубку: применение очень тонкой

проволоки в качестве нагревателя обеспечивало малую величину сквозного потока излучения, проходящего через оптическое кварцевое стекло в области его высокой прозрачности, а применение водяного охлаждения наружной поверхности трубки обеспечивало высокие температурные градиенты по толщине трубки. В [8] опубликованы результаты пяти экспериментов, проведенных с тремя образцами. На одном из образцов было проведено три эксперимента. На рис. 1 представлены результаты четырех экспериментов. Из двух экспериментов, результаты которых очень близки, но максимальная температура различна (соответственно 1000 и 1700 К), представлены результаты более высокотемпературного. Из рис. 1 видно существенное изменение наклона в зависимости $\lambda(T)$, происходящее в интервале температур 900-1100 К (линии 11, 13 и 14). Каких-либо физических причин для такого изменения $\lambda(T)$ нет. Из приведенных в [8] зависимостей мощности нагревателя от температуры внутренней поверхности трубки можно заключить, что именно в этой области температур наблюдались немонотонности в этих зависимостях. Так, например, для наиболее высокотемпературного эксперимента наблюдалось увеличение температуры почти на 50 К без изменения мощности нагревателя при его температуре около 950 К. Авторы [8] отмечали, что некоторые отклонения кривых зависимости $\lambda(T)$ можно, вероятно, объяснить неточностью в измерении наклонов кривых зависимости мощности нагревателя от температуры вольфрамовой проволоки. Именно производная от мощности по температуре входит в расчетную формулу, и точность ее расчета, конечно, имеет очень важное метрологическое значение при определении λ. Однако нельзя не принимать во внимание, что в данной методике очень важно обеспечить хороший термический контакт между вольфрамовым нагревателем и образцом исследуемого оптического кварцевого стекла. В [8] отмечалось, что было изготовлено много образцов, но применение нашли лишь те, которые при микроскопическом исследовании показали отличное непрерывное соединение. Тем не менее, вполне вероятно, что при повышении температуры контактное термическое сопротивление изменялось. Из-за различий в коэффициенте термического расширения кварцевого стекла и вольфрама не исключено также возможное влияние давления на удельное электросопротивление вольфрама, которое не учитывалось при использовании его в качестве термометра сопротивления.

В связи с изложенным при получении рекомендуемых значений зависимости $\lambda(T)$ путем аппроксимации имеющихся в литературе данных из приведенных на рис. 1 результатов [8] были использованы лишь данные до температуры 1100 К.

В [9] благодаря использованию золотой фольги в качестве прокладок с двух сторон плоского образца оптического кварцевого стекла удалось существенно снизить проходящий через них сквозной поток излучения. Температурный интервал исследований в этой работе – от 273 до 773 К. Из рис. 1 видно, что, начиная примерно с 600 К, по мере приближения к максимальной температуре исследования наблюдается все более крутое увеличение λ, что, вероятно, было обусловлено увеличивающимся вкладом радиационного переноса энергии внутри стекла и послужило ограничением температурного интервала исследования коэффициента теплопроводности.

В [10] для определения коэффициента теплопроводности использован метод вспышки. На основе проведенных в [10] численных расчетов совместного нестационарного радиационно-кондуктивного переноса энергии было показано, что в условиях этого метода по крайней мере до температур 800 К в случае хорошо отражающих границ и при эквивалентной оптической толщине меньше чем 0,1 для определения фононной температуропроводности можно пользоваться традиционным вариантом этого метода, который используется для непрозрачных материалов. Нагрев образцов, помещенных в вакуум, до стационарного состояния в [10] осуществлялся потоком горячего воздуха, омывавшим стеклянный кожух, в котором находился специальный блок, выравнивающий температуру, и исследуемый образец. Для уменьшения вклада излучения на обе поверхности образцов наносилось тонкое покрытие, получаемое при осаждении испаряемого золота. С це-

лью лучшего поглощения энергии от ламп-вспышек на золотое покрытие, расположенное напротив этих ламп, наносилась черная краска на основе углерода. Температура другой поверхности исследуемого образца измерялась термопарой, состоящей из двух таблеток $FeSi_2$ (p- и n-типа), которые плотно прижимались к поверхности.

Показанные на рис. 1 результаты [10] были взяты из графика, представленного в этой работе и содержащего полученные экспериментальные точки. К сожалению, воспользоваться имеющимся в [10] уравнением для зависимости $\lambda(T)$ не пришлось, так как рассчитанные на основе этого уравнения значения λ очень сильно отличаются от экспериментальных точек. Из сопоставления на рис. 1 результатов [10] с данными других авторов видно, что в этой работе получены очень низкие значения λ. Авторы [10] сами отметили, что их значения не согласуются с другими экспериментальными данными. Тем не менее, они считают, что их данные точны, поскольку у них температурная зависимость $\lambda(T)$ имеет кривизну, уменьшающуюся по мере увеличения температуры, что подобно зависимости теплоемкости оптического кварцевого стекла от температуры [7, 13]. Несмотря на уверенность авторов [10] в своей правоте, при получении рекомендуемых данных для зависимости $\lambda(T)$ оптических кварцевых стекол результаты [10] не были приняты во внимание.

Результаты, приведенные в [11], получены методом кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима. Суть метода заключается в проведении измерений переноса энергии в оптически тонком слое, когда в процессе действия на поверхность образца одного теплового измерительного импульса тепловое возмущение распространяется на длину, много меньшую длины свободного пробега излучения. Тепловой импульс создавался зондом в виде тонкой платиновой нити, которая поджималась к образцу кварцевого стекла с помощью упругодеформируемого кварцевого волокнистого теплозащитного материала, теплофизические свойства которого были хорошо известны. Зонд не только создавал тепловой импульс, но и позволял определять температуру поверхности образца в функции времени. Метод в [11] был относительным, а в качестве эталона использовались образцы органического стекла и оптического кварцевого стекла КВ при комнатной температуре. Исследования проведены в интервале температур 300-1320 К. Приведенные в [11] оценки показали, что при длительности тепловых импульсов не более двух секунд, максимальном перегреве нити в период воздействия около 10 К и радиусе нити 10 мкм вклад переноса энергии излучением в общий поток энергии при максимальной температуре исследований достигал всего лишь 3,6 %. Поскольку общая суммарная погрешность измерений коэффициента теплопроводности в [11] при температуре 1300 К не превышала 4,2 %, это позволило авторам [11] заключить, что полученная ими информация о коэффициенте теплопроводности может быть отождествлена с кондуктивным значением λ.

Как отмечалось выше, второй подход к проблеме определения коэффициента теплопроводности, не отягощенного лучистой составляющей, оптического кварцевого стекла опирается на решение обратных задач теплопроводности в условиях совместного РКПЭ. Во всех работах, где использовался этот подход, как правило, рассматривались стационарные условия переноса энергии.

Первой опубликованной работой, основанной на использовании этого подхода, было краткое сообщение [12]. Впоследствии результаты этого исследования были подробно рассмотрены и проанализированы в [13]. В этих исследованиях основной объем экспериментальных данных получен с помощью стационарного метода плоского слоя, в котором исследуемый образец помещался между медными пластинами, с которыми имелся непосредственный контакт. Исследования проведены в интервале температур от 580 К до 1137 К. Измерялся перепад температур между этими пластинами и полный тепловой поток, проходящий через образец. Обработка результатов эксперимента заключалась в решении линеаризованного уравнения РКПЭ для плоского слоя с непрозрачными (контакт-

ными) границами. Были исследованы два образца гидроксилсодержащего оптического кварцевого стекла марки КВ толщиной 15 мм и 7 мм и безгидроксильного оптического кварцевого стекла марки КИ толщиной 9,5 мм. Несмотря на различия толщин образцов и спектральной зависимости коэффициента поглощения стекол марок КВ и КИ, полученные данные совпали с отклонением в пределах 4 % и были усреднены в [13] одной температурной зависимостью, которая и показана на рис. 1. Следует отметить, что в [12, 13] представлены не только результаты, полученные стационарным методом плоского слоя. Часть результатов получена на основе решений линеаризованного уравнения РКПЭ для экспериментов по монотонному нагреву плоского слоя. Эти результаты представлены на рис. 1 кривой 3. Они хорошо согласуются с результатами тех же авторов, полученными стационарным методом. В [15, 16] был проведен анализ возможного влияния линеаризации уравнения РКПЭ на величину получаемого коэффициента теплопроводности в стационарном методе плоского слоя. Пересчитанные в [15] при выполнении этого анализа результаты [12, 13] представлены на рис. 1 штрихпунктирной линией. Они легли заметно выше полученных в [12, 13] значений, причем чем выше температура, тем отклонение больше. Однако в связи с имеющимися дополнительными неопределенностями, связанными с возможным влиянием на полученные в [12, 13] результаты контактных термических сопротивлений на границе медь – оптическое кварцевое стекло и с величиной излучательной способности меди, при получении рекомендуемых данных по коэффициенту теплопроводности оптического кварцевого стекла эти пересчитанные в [15] значения λ не принимались во внимание, а были учтены лишь две кривые, полученные в [12, 13].

С целью расширения температурного интервала исследований λ и устранения некоторых недостатков, присущих методу плоского слоя с контактными границами, в [14] был предложен бесконтактный метод плоского слоя для определения коэффициента теплопроводности нерассеивающих полупрозрачных для теплового излучения материалов. В соответствии с этим методом образец исследуемого материала размещался в пространстве между вольфрамовым нагревателем и холодильником с температурой, близкой к комнатной. В ходе эксперимента измерялась температура вольфрамового нагревателя, температура одной поверхности образца и перепад температур на образце. Это позволило в результате решения обратной задачи теплопроводности в условиях РКПЭ получить значения λ в интервале температур 600-1200 К [15]. Расширение температурного интервала исследований λ в область более высоких температур было осуществлено путем ввода между холодильником и образцом бесконтактного плоского экрана из тонкого оптического кварцевого стекла. Таким путем были получены экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности оптического кварцевого стекла в интервале температур 900…1500 К [17].

В [15] представлены результаты исследования одного образца оптического кварцевого стекла марки КИ, двух образцов стекла марки КВ и одного образца стекла марки КСГ, существенно различающихся по величине коэффициента поглощения в полосах колебаний гидроксильных групп ОН, и прежде всего в области основной полосы с максимумом при длине волны 2,72 мкм. Было установлено, что различие в содержании гидроксильных групп не сказывается на величине коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла. Все полученные точки были аппроксимированы единой линейной зависимостью от температуры, которая и представлена на рис. 1.

В экспериментах [17] с дополнительным полупрозрачным экраном исследован один образец оптического кварцевого стекла марки КСГ и два образца оптического кварцевого стекла марки КВ. Результатом этих исследований также явилась общая линейная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в интервале температур от 900 К до 1500 К. Помимо этого, в [17] дополнительно приведена линейная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры еще для одного образца стекла марки КВ, полученная в интервале 600…1200 К в экспериментах без экрана. Обе эти зависимости также представлены на рис. 1.

В [18] рассмотрен еще один вариант бесконтактного стационарного метода плоского слоя, предусматривающий измерение полного теплового потока, проходящего через образец полупрозрачного материала, температуру его горячей поверхности и температурное распределение в образце. Исследуемый образец размещался в пространстве между холодильником и измерителем теплового потока. Поле температур в образце измерялось с помощью интерферометра Маха-Цендера. Коэффициент теплопроводности оптического кварцевого стекла был определен в интервале температур примерно от 400 К до 1000 К. К сожалению, в [18] как результат исследований приведены только опытные точки на мелкомасштабном графике. Поэтому для количественного анализа ими воспользоваться было затруднительно. На рис. 1 приведена взятая из [19] линейная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры, которая аппроксимировала экспериментальные данные [18] и была представлена в [20] в виде более удобного графика. В [19] более подробно, чем в [18], изложен метод решения обратной задачи теплопроводности в условиях радиационно-кондуктивного переноса энергии, а в [20] проведен теоретический анализ возможной зависимости λ стекол от температуры. Количественно полученные в [20] в результате теоретического расчета значения λ неплохо согласовались с экспериментальными данными, однако качественно ход зависимости $\lambda(T)$ был несколько иной - кривая была выпукла вверх, и ее наклон уменьшался по мере увеличения температуры. В связи с тем, что в теоретическом расчете имеется ряд неопределенностей в выборе параметров, при выработке рекомендуемых значений λ были учтены только экспериментальные данные, приведенные в [20].

В [21] получены данные по коэффициенту теплопроводности оптического кварцевого стекла в диапазоне температур от 981 К до 2239 К, рассчитанные методом молекулярной динамики на основе использования чисто ионных парных потенциалов взаимодействия и формулы Грина-Кубо. На рис. 1 эти результаты представлены линией 16, которая аппроксимирует 8 рассчитанных в [21] точек, приведенных там в виде таблицы. Видно, что результаты [21] по характеру температурной зависимости существенно отличаются от основного массива экспериментальных данных. Их экстраполяция к комнатной температуре дала бы неоправданно высокие значения λ. В связи с тем, что связи атомов кислорода и кремния в структуре кварцевого стекла имеют в значительной мере ковалентный, а не ионный характер, а сами авторы [21] рассматривают полученные результаты как полуколичественные, результаты [21], при получении рекомендуемых данных по температурной зависимости коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла не были приняты во внимание.

В соответствии с изложенным выше, при получении рекомендуемых данных по температурной зависимости коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла совместной обработке подвергались все приведенные на рис. 1 экспериментальные данные различных авторов в интервале температур от 600 К до 1500 К, за исключением данных [10, 21] (полностью) и исключением части данных [8] (при температурах выше 1100 К). В совместной обработке также участвовали приведенные на рис. 1 имеющиеся в [7] рекомендуемые данные для низкотемпературной области. Это выполнено для улучшения стыковки получаемых рекомендуемых данных по температурной зависимости коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла для интервала температур 600-1500 К с этими, по всей видимости, наиболее надежными данными для низкотемпературной области. Обработка проведена методом наименьших квадратов с использованием программы ORIGIN.

При обработке не учитывались различия в величинах погрешностей, которые приводили авторы в своих работах, и не вводились какие-либо весовые коэффициенты, так как это было бы весьма субъективно. Все обрабатываемые данные рассматривались как равноточные. Таким образом, в обработке участвовало 12 различных данных по зависимости $\lambda(T)$. Для каждой из полученных экспериментально 11 зависимостей $\lambda(T)$ для круг-

лых значений температуры от 600 К до предельного значения температуры каждого исследования (с интервалом 100 К) и для имеющихся рекомендуемых низкотемпературных данных [7] от 200 К до 800 К также через 100 К была составлена сводная таблица экспериментальных данных. Общее количество точек составило 70 [22].

Была выполнена аппроксимация в температурном интервале 600 – 1500 К этих экспериментальных точек полиномами второй $\lambda = \sum_{i=0}^{2} a_i T^i$, третьей $\lambda = \sum_{i=0}^{3} a_i T^i$ и четвертой $\lambda = \sum_{i=0}^{4} a_i T^i$ степени. При этом вычислены соответствующие коэффициенты аппроксимации и среднеквадратическое отклонение их определения, а также стандартная дисперсия (СД) для всех использованных в обработке точек, которая в значительной степени является критерием правильности выбора вида аппроксимирующей функции.

Расчеты показали, что повышение степени аппроксимирующего полинома со второй на третью приводит к уменьшению СД на 3,8 %. В то же время повышение степени аппроксимирующего полинома с третьей на четвертую степень приводит к уменьшению СД всего лишь на 0,9 %. Это позволило выбрать в качестве рекомендуемой функции полином четвертой степени. Кроме того, аппроксимация $\lambda(T)$ полином четвертой степени обеспечила наилучшую стыковку (рис. 2) рекомендуемых высокотемпературных данных (600 К<T<1500 К) по коэффициенту теплопроводности с известными низкотемпературными данными (T<600 К).

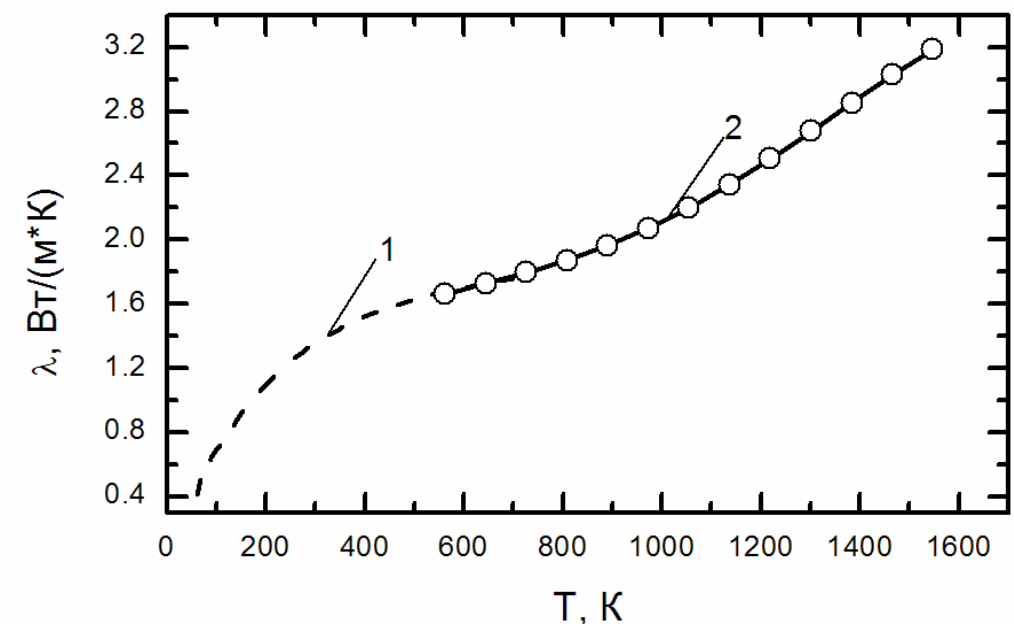


Рис. 2. Сопоставление полученных в настоящей работе рекомендуемых данных по температурной зависимости коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла с имеющейся рекомендацией [7] для области низких температур:
1-данные [7]; 2-настоящая работа

В качестве выражения, определяющего зависимость $\lambda(T)$, можно рекомендовать уравнение $\lambda = 0{,}27698 + 0{,}00574T - 9{,}33005 \cdot 10^{-6} T^2 + 7{,}26615 \cdot 10^{-9} T^3 - 1{,}84084 \cdot 10^{-12} T^4$, где λ – в Вт/(м·К), а T – в К.

В таблице приведены рассчитанные по этому уравнению значения λ в интервале температур 600-1500 К.

Таблица. Рекомендуемые значения коэффициента теплопроводности оптического кварцевого стекла

T, K	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
λ, Вт/(м·К)	1,69	1,77	1,86	1,97	2,11	2,27	2,46	2,67	2,88	3,09

Таким образом, проведенный анализ и обработка имеющихся в настоящее время данных по $\lambda(T)$ позволили получить уравнение для температурной зависимости коэффициента теплопроводности (не отягощенного лучистой составляющей) оптических кварцевых стекол, которая может быть рекомендована для области температур 600…1500 К, где большую, а зачастую и превалирующую роль играет перенос энергии излучением в общем переносе энергии.

Оптическое кварцевое стекло можно рекомендовать в качестве эталонного вещества для коэффициента теплопроводности нерассеивающих полупрозрачных материалов в условиях РКПЭ. Это обусловлено тем, что технологические процессы производства оптических кварцевых стекол хорошо отработаны и позволяют получать материал высокой чистоты, а изготовленные стекла не требуют особых условий хранения, являются химически инертными и обладают стабильными теплофизическими и оптическими свойствами при высоких температурах, спектральная и температурная зависимости их коэффициента поглощения и показателя преломления детально изучена и для этих зависимостей имеются стандартные справочные данные, а проведенный в настоящей работе анализ имеющихся в литературе данных по температурной зависимости коэффициента теплопроводности показал, что в настоящее время уже накоплено достаточное количество данных, которые неплохо согласуются и могут быть обобщены единой зависимостью. Последнее сделать для какого-либо другого полупрозрачного для теплового излучения материала практически невозможно, так как все они изучены гораздо хуже, чем кварцевое стекло.

Оптическое кварцевое стекло может быть эталонным веществом как для поверки различных методик определения коэффициента теплопроводности полупрозрачных для теплового излучения материалов при высоких температурах, так и для контроля качества алгоритмов и программ численного решения различных задач совместного радиационно-кондуктивного переноса энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГСССД 26-81. Оптические кварцевые стекла. Оптические константы и радиационные характеристики при температурах 295, 473, 673, 873, 1073, 1273, 1473 К. 1. Спектральный диапазон 3,7-11,7 мкм: Табл. стандарт. справ. данных/ Госстандарт; ГСССД, 1982.

2. ГСССД 40-82. Оптические кварцевые стекла. Оптические константы и радиационные характеристики при температурах 295, 473, 673, 873, 1073, 1273, 1473 К. 2. Стекло КИ. Оптические константы и радиационные характеристики в диапазоне 2,5-3,6 мкм. Интегральные радиационные характеристики: Табл. стандарт. справ. данных/ Госстандарт; ГСССД, 1983.

3. ГСССД 60-83. Оптические кварцевые стекла. Оптические константы и радиационные характеристики при температурах 295, 473, 673, 873, 1073, 1273, 1473 К. 3. Стекло КУ-1. Оптические константы и радиационные характеристики в диапазонах 1,23-1,5 и 1,8-3,6 мкм. Интегральные радиационные характеристики: Табл. стандарт. справ. данных/ Госстандарт; ГСССД, 1985.

4. ГСССД 61-83. Оптические кварцевые стекла. Оптические константы и радиационные характеристики при температурах 295, 473, 673, 873, 1073, 1273, 1473 К. 3. Стекло КВ. Оптические константы и радиационные характеристики в диапазонах 1,23-1,5 и 1,8-

3,6 мкм. Интегральные радиационные характеристики: Табл. стандарт. справ. данных/ Госстандарт; ГСССД, 1985.

5. Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. Плавленый кварц как образцовый материал при измерении теплопроводности // Физика твердого тела. 1960. Т.11, в. 4. С. 738-746.

6. Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Klemens P.G. Thermophysical Properties of Matter: Vol.2, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids. New York-Wash.: IFI/Plenum, 1970.

7. Сергеев О.А., Шашков А.Г. Теплофизика оптических сред. Мн.: Наука и техника, 1983, с. 186.

8. Wray K.L., Connolly T.J. Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures // Journ. of Applied Physics. 1959. V. 30. № 11. P. 1702-1705.

9. Sugawara A. The precise determination of thermal conductivity of pure fused quartz // Journ. of Applied Physics. 1968. V. 39. № 13. P. 5994-5997.

10. Degiovanni A., Andre S., Maillet D. Phonic conductivity measurement of a semitransparent material.// Thermal Conductivity 22. /Ed. By T.W. Tong. Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., 1994. P. 623-633.

11. Спирин Г.Г., Виноградов Ю.К., Беляев О.В. Экспериментальное исследование молекулярной теплопроводности кварца // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 1. С. 29-34.

12. Мень А.А., Чечельницкий А.З. О теплопроводности плавленого кварца // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11. № 6. С. 1309-1311.

13. Сергеев О.А., Мень А.А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов. М.: Изд-во стандартов, 1977, 288 с.

14. Bityukov V.K., Petrov V.A., Stepanov S.V. Contactless measurement of the thermal conductivity of semitransparent materials at high temperatures // High Temperatures- High Pressures. 1980. V. 12. № 2. P. 229-236.

15. Битюков В.К., Петров В.А., Степанов С.В. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кварцевых стекол в интервале 600-1200 К // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 3. С. 661-663.

16. Битюков В.К., Латыев Л.Н., Петров В.А., Степанов С.В. Об определении коэффициента теплопроводности частично прозрачных материалов при высоких температурах // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. – 1979. – №13, в.3. – с.53-60.

17. Битюков В.К., Петров В.А., Степанов С.В. Определение коэффициента теплопроводности кварцевого стекла бесконтактным методом плоского слоя при температурах 900-1500 К // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. № 6. С.1106-1114.

18. Kunc T., Lallemand M., Saulnier J.B. Some new developments on coupled radiative-conductive heat transfer in glasses–experiments and modelling // Int. J. Heat Mass Transfer. 1984. Vol. 27. № 12. P. 2307-2319.

19. Kunc T., Lallemand M. Transferts thermiques dans les verres a haute temperature. 1-re partie. Methode d'identification de la conductivite phonique dans les materiaux semi-transparent // Glastech. Ber. 1985. B. 58. № 8. S. 224-231.

20. Lallemand M., Kunc T. Transferts thermiques dans les verres a haute temperature. 2-e partie. Conductivite thermique des verres a haute temperature // Glastech. Ber. 1985. B. 58. № 9. S. 259-271.

21. Takase K., Akiyama I., Ohtori N. Thermal conductivity of silica glass at high temperature by molecular dynamics simulation // Materials Transactions, JIM, 1999, V. 40. № 11. P. 1258-1261.

22. Битюков В.К., Петров В.А. Оптическое кварцевое стекло как эталонное вещество коэффициента теплопроводности частично прозрачных материалов // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38. № 2. С. 313-320.

УДК 536.42

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВОДЫ В ГЛИНИСТО-ПЕСЧАНЫХ ГРУНТАХ

Тимофеев А. М., Степанов А. В.

Институт физико-технических проблем Севера СО РАН
Россия, г. Якутск

В районах интенсивного строительства на арктическом побережье, долинах рек Республики Саха (Якутия), Магаданской области и Красноярском крае встречаются в толщах многолетнемерзлых грунтов незамерзающие талики с высокой концентрацией порового раствора (криопэги). Один из таких таликов находится в районе строительной площадки Якутского домостроительного комбината. Большой вклад в исследовании образования криопэгов в криолитозоне внесла Н.П. Анисимова /1/.

Фазовый состав поровой влаги и теплофизические свойства исследованы разработанным нами комплексным методом, описание которого приведено в работе /2/.

Для исследования температурной зависимости количества незамерзшей воды и теплофизических свойств от степени засоленности или концентрации растворенной соли нами выбраны ленский речной песок и глина из окрестности г. Якутска. Влажность и концентрация задавались искусственно. Концентрация раствора задавалась как отношение массы растворенной соли m_c к массе растворителя (воды) $m_в$ при температуре 20^0C. Для сравнения приводятся данные, полученные при увлажнении образцов дистиллированной водой.

Результаты измерений зависимости количества незамерзшей воды показаны на рис. 1 и рис 2. Диапазон температур исследования -40^0C ÷ $+20^0$C. Ранее нами /2/ была исследована температурная зависимость количества незамерзшей воды в глинисто-песчаных смесях, увлажненных дистиллированной водой.



Рис. 1. Зависимость количества незамерзшей воды песчаного грунта от температуры
□ - увлажнение дистиллированной водой;
увлажнение раствором NaCl: ▲ - 3 %; ● - 5; ○ - 10; × - 15; ■ - 20 %

$W_{нв}$, %

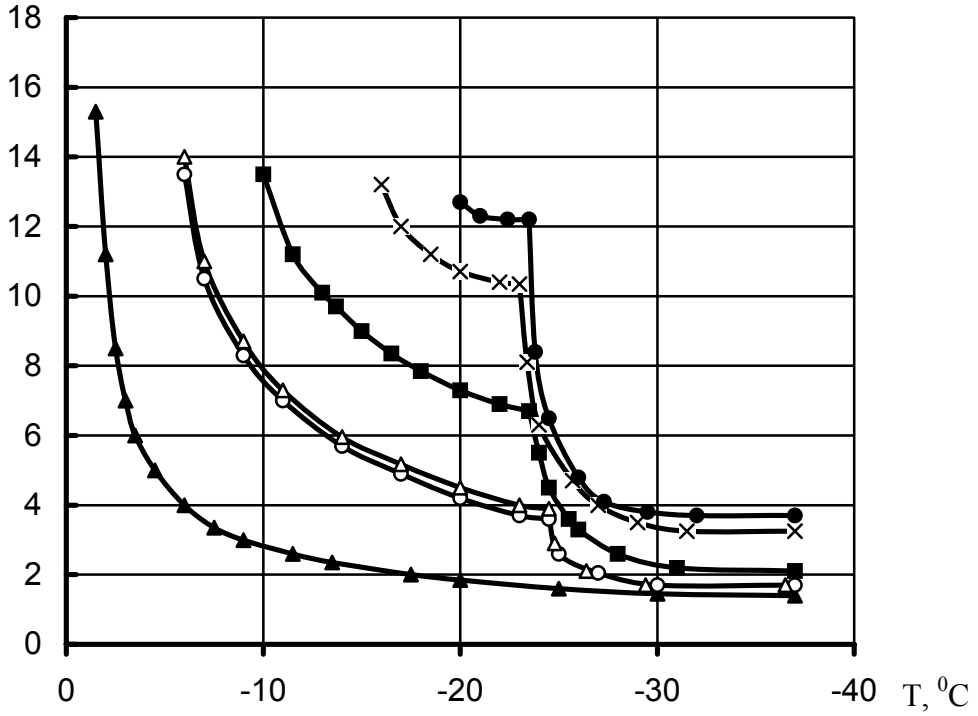


Рис. 2. Зависимость количества незамерзшей воды засоленного глинистого грунта от температуры
▲ – увлажнение дистиллированной водой;
увлажнение раствором NaCl: Δ - 3 %; ○ - 5; ■ - 10; × - 15; ● - 20 %

Таким образом, основными факторами, влияющими на количество незамерзшей воды в конкретном материале, являются температура и концентрация соли в поровом растворе. При этом характер температурной зависимости количества незамерзшей воды для песка и глины идентичны. При оттаивании от –40 ^{0}C до –30 ^{0}C заметного изменения фазового состава порового раствора не происходит. Для песков, начиная от –25 ^{0}C, а для глин с –30 ^{0}C до температуры эвтектики начинается резкий рост жидкой фазы порового раствора. С температуры эвтектики начинается второй этап изменения фазового состава порового раствора. Диапазон этого этапа более широк, чем предыдущего, начинается от температуры эвтектики и заканчивается при температуре оттаивания. Температура замерзания объемного раствора *NaCl* в зависимости от концентрации приведена в работе /3/) и показана сплошной линией на рис. 4.

При условии, если образуется чистый лед и вся незамерзшая вода растворяет соль, получаем:

$$\frac{W}{W_{нв}(T)} = \frac{m_в}{m_{нв}} = \frac{C(T)}{C}, \tag{1}$$

Тогда :

$$C(T) = \frac{C \cdot W}{W_{нв}(T)}. \tag{2}$$

Используя экспериментальные значения фазового состава порового раствора в песке и глине при различных значениях концентрации в талом состоянии, рассчитаны концентрации порового раствора в зависимости от температуры (рис. 3).

При этом понижение температуры замораживания порового раствора в песке совпадает с кривой понижения температуры замерзания объемного раствора (рис. 3). Температурная зависимость концентрации порового раствора в глине и у объемного раствора сильно отличаются. Некоторые авторы это отличие объясняли тем, что у глины больше количество прочносвязанной воды, которая, как считалось /4/ не растворяет соли. Тогда оставшийся раствор будет иметь большую концентрацию, чем первоначально заданную, и поэтому происходит кажущееся смещение равновесной температуры фазового перехода порового раствора. При таком предположении формула (2) записывается в виде:

$$C(T) = \frac{CW}{W_{нв}(T) - W_{псв}}. \tag{3}$$

Расчеты показывают, что при таком способе расчета, существенного изменения зависимости концентрации соли от температуры при различных начальных концентрациях как и для песка и для глины не наблюдается.

В некоторых работах говорится об аддитивности количества незамерзшей воды при смешивании различных материалов /5,6/, а также об аддитивности количеств незамерзшей воды, обусловленных действиями поверхностных сил и засоленности порового раствора /7/:

$$W_{нв}(T) = W_{нр}(T) + W'_{нв}(T), \tag{4}$$

где $W'_{нв}(T)$ – количество незамерзшей воды, связанной поверхностью минеральных частиц. Тогда $W_{нр}(T)$ – количество незамерзшей воды за счет раствора.

При расчетах концентрации порового раствора на основе аддитивности количества незамерзшей воды и при предположении, что свойства порового раствора не отличаются от свойств объемного, используется формула:

$$C(T) = \frac{CW}{W_{нв}(T) - W'_{нв}(T)} = \frac{CW}{W_{нр}(T)}, \tag{5}$$

Такой расчет справедлив при допущении существования резкой границы между связанной поверхностью воды и поровым раствором, а также, если поверхностные силы не действуют на поровый раствор.

Количество незамерзшей воды, связанной поверхностными силами минеральных частиц, определяется количеством незамерзшей воды $W'_{нв}(T)$ при увлажнении грунта дистиллированной водой. Как показывают результаты расчетов, температурные зависимости концентрации порового раствора, рассчитанные для песка и глины по формуле (5), близко лежат от кривой для свободного раствора.

Данная кривая приблизительно описывается формулой / 8 /:

$$t_{зам.} = -0{,}7C, \tag{6}$$

где C – концентрация соли в % от веса растворителя;
или /9/:

$$t_{зам.} = -0{,}64C. \tag{7}$$

Прямые, рассчитанные по формуле (6) более правильно аппроксимируют данную зависимость для песка и глины, а прямая (7) – для свободного раствора. Поэтому для чис-

ленных расчетов температуры начала замерзания для песков и глин рекомендуется определить по формуле (6).

Для описания температурной зависимости количества незамерзшей воды, как было указано выше, предложены различные формулы /10,11/. Для незасоленных грунтов температурная зависимость количества незамерзшей воды описывается формулами, приведенными в работах /12/, а для засоленных грунтов таких формул практически не существует, т.к. количество незамерзшей воды зависит не только от температуры, но также от концентрации соли и влажности. При численных расчетах процессов тепловлагопереноса в каждой точке значения влажности, температуры и концентрации соли разные и меняются со временем. Поэтому необходимо знание количества незамерзшей воды засоленного грунта в зависимости от начального влагосодержания, концентрации соли и температуры.

Используя формулы (5) и (6), можно найти формулу для расчета количества незамерзшей воды от температуры, концентрации соли и начальной влажности. Если W_0 - начальная влажность, C_0 - концентрация соли в растворе до введения в грунт. Тогда

$$C_0 = \frac{m_c}{m_в} = \frac{\frac{m_c}{m_{ск}}}{W_0}.$$

Используя вышеуказанную аддитивность количества незамерзшей воды, концентрация соли при температуре замерзания находим по формуле

$$C(T_{нз}) = \frac{m_c}{m_в - m^0{}_{нв}(T_{нз})} = \frac{\frac{m_c}{m_{ск}}}{W_0 - W^0{}_{нв}(T_{нз})}.$$

При любой отрицательной температуре:

$$C(T) = \frac{\overline{m}_c}{m_{нв}(T) - m^0{}_{нв}(T)} = \frac{\frac{m_c}{m_{ск}}}{W_{нв}(T) - W^0{}_{нв}(T)}, \qquad (8)$$

где m_c, $m_в$, $m_{ск}$ - масса соли, воды и скелета соответственно;

$m_{нв}(T)$ - масса незамерзшей воды при температуре T засоленного грунта;

$m^0{}_{нв}(T)$, $m^0{}_{нв}(T_{нз})$ - масса незамерзшей воды в увлажненном дистиллированной водой грунте при температурах T и $T_{нз}$.

Отсюда, для данной концентрации:

$$\frac{m}{m} = C_0 W_0 = C(T_{нз})\left[W_0 - W^0{}_{нв}(T_{нз})\right] = C(T)\left[W_{нв}(T) - W^0{}_{нв}(T)\right],$$

Отсюда:

$$C\ (T) = \frac{C_0 W_0}{W_{нв}(T) - W_{нв}{}^0\ (T)}.$$

Как установлено выше $T = -\kappa C(T)$, тогда:

$$W_{нв}(T) = W^0{}_{нв}(T) + \frac{C_0 W_0 \kappa}{T} \qquad (9)$$

Таким образом, для определения температурной зависимости количества незамерзшей воды засоленных грунтов при любых значениях начальной влажности и концентрации в начальном растворе применяется формула (9). Сравнение экспериментальных и расчетных значений температурной зависимости количества незамерзшей воды в глине при различных значениях начальной влажности и концентрации соли показано на рис. 5. Расхождение увеличивается при больших значениях концентрации соли, т.е. формула (6) в этом диапазоне не работает.

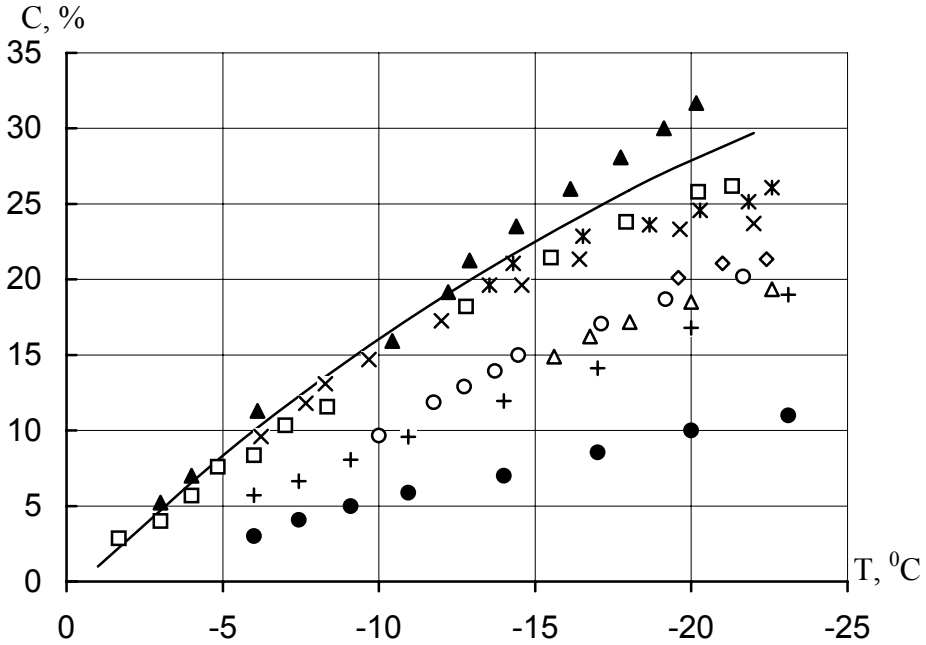


Рис. 3. Зависимость фазового состава объемного и порового раствора от температуры
—- объемный раствор; песок: □- 3 %; ▲ - 5 %; × - 10 %; ж - 20 %;
глина: ● - 3 %; + - 5 %; ○ - 10 %; Δ - 15%; ◊ - 20 %

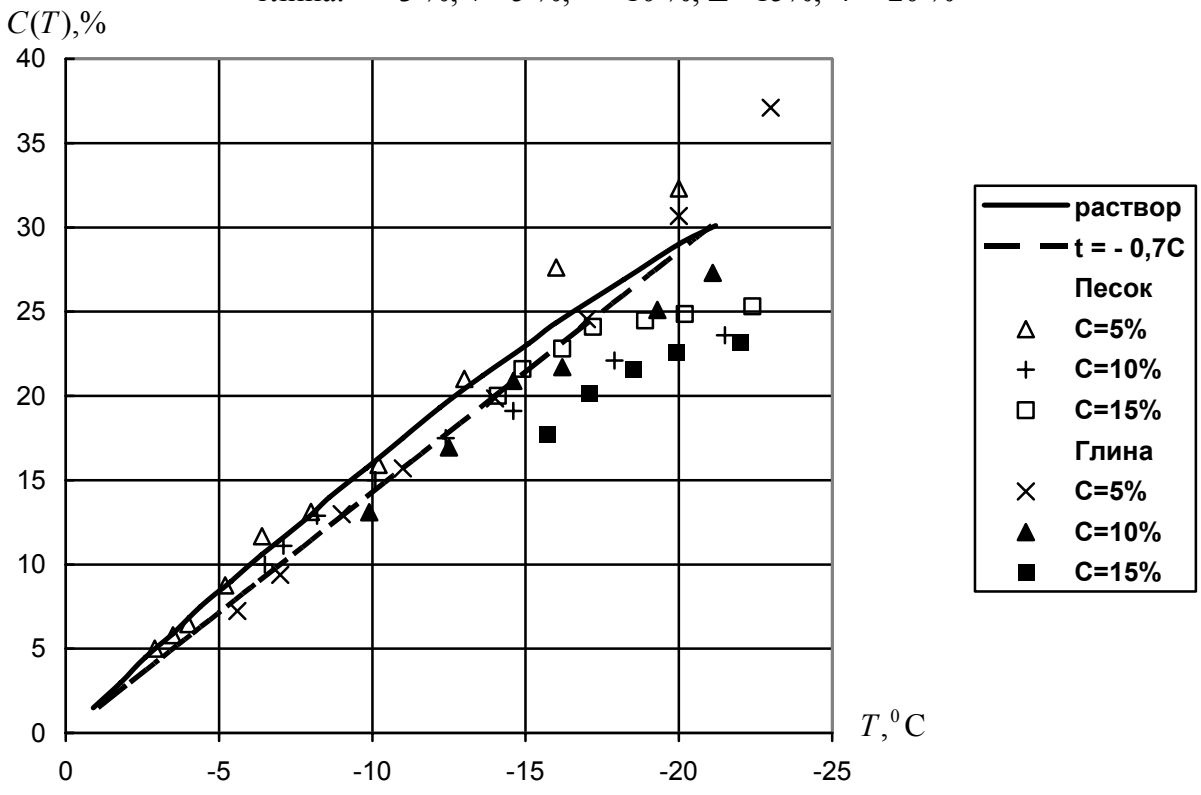


Рис. 4. Зависимости объемного и порового раствора в песке и глине от температуры, рассчитанные по формуле (5)

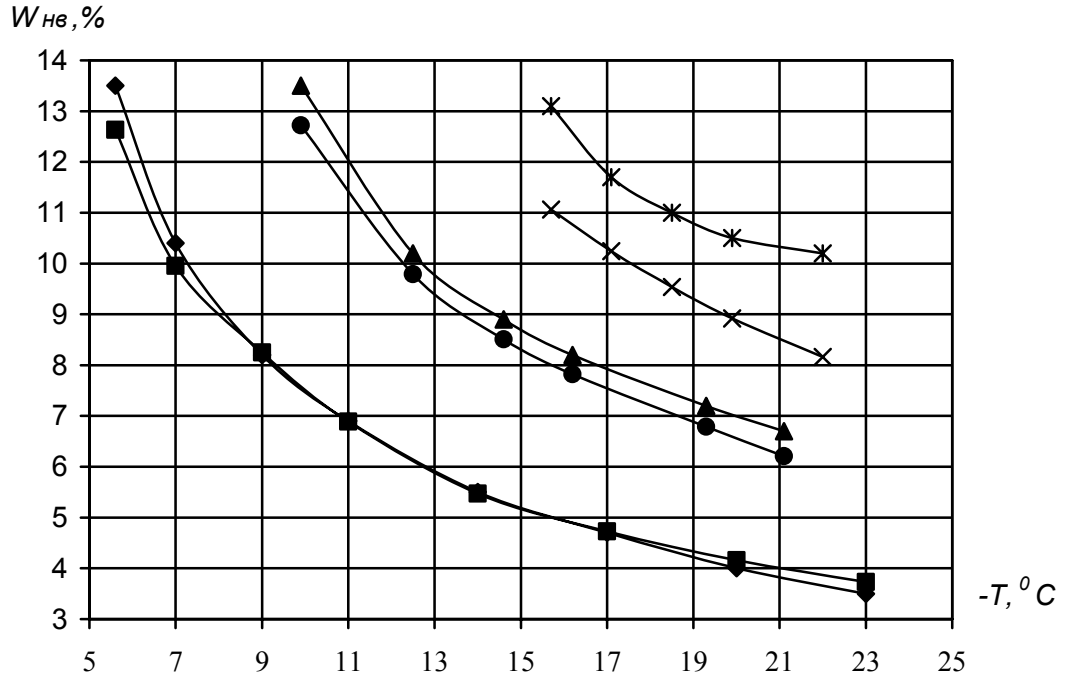


Рис 5. Сравнение экспериментальных и расчетных значений температурной зависимости количества незамерзшей воды в засоленной глине при различных значениях начального влагосодержания и концентрации соли:
экспериментальные $W_{НВ}$(экс): ♦ - С=5%; ▲ – С=10%; ж – С=15%;
расчетные $W_{НВ}$(рас): ■ – С=5%; ● – С=10%; х – С=15%

Список литературы

1. Анисимов Н.П. Гидротехнические закономерности криолитозоны. Автореферат дисс. докт. геолого-минералогических наук.- Якутск, 1985. -35 с.

2. Степанов А.В., Тимофеев А.М. Теплофизические свойства влажных дисперсных материалов. – Якутск, 1994. – 124 с.

3. Краткий справочник химика. М.: Гос. науч.-техн. изд-во, 1951. – 67 с.

Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах./ Под ред. Е.Д. Щукина. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 279 с.

4. Вотяков И.Н. Физико-механические свойства мерзлых и оттаивающих грунтов Якутии.- Нов-ск:Наука, 1975.- 176 с.

5. Роде А.А. Основы учения о почвенной влаге.- Л. Гидрометеоиздат, 1965.- 669 с.

6. Степанов А.В. Тепломассообменные свойства дисперсных пород и материалов при промерзании-протаивании./ Автореферат дисс. докт. техн. Наук.- Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1994.- 124 с.

7. Ефимов С.С. Влага гигроскопических материалов.- Нов-ск: Наука, 1986.- 160 с.

8. Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны.- Нов-ск: изд-во СО РАН, 1998.- 280 с.

9. Чистотинов Л.В. Миграция влаги в промерзающих неводонасыщенных грунтах.- М.6 Наука,1973. -144 с.

10. Пермяков П.П. Идентификация параметров математической модели тепловлагопереноса в мерзлых грунтах. – Нов-ск: Наука, 1989. – 86 с.

11. Иванов Н.С. Тепло- и массоперенос в мерзлых горных породах.- М.: Наука, 1969. – 240 с.

УДК 536.12

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРУНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

Малышев А. В., Тимофеев А. М.

Институт физико-технических проблем Севера СО РАН
Россия, г. Якутск

Для проведения исследований влияния искусственного загрязнения на теплофизические свойства в работе был использован один вид товарного нефтепродукта – дизельное топливо (ДТ) марки Л-0,2-40. В таблице № 1 приводятся плотность, динамическая вязкость, теплопроводность и удельная теплоемкость дизельного топлива.

Таблица № 1

Физические свойства дизельного топлива

Нефтепродукт	ρ, кг/м^3	μ, Па·с	λ, Вт/(м·К)	c, кДж/(кг·К)
Дизельное топливо	813	$4{,}9\cdot10^{-3}$	0,11	2,0

Теплопроводность, теплоемкость и количество незамерзшей воды исследуемых песчано-глинистых грунтов загрязненных дизельным топливом определяли комплексным методом, описанным в работе /1/. На рис. 1 приведена зависимость теплопроводности чистого и загрязненного песка плотностью 1570 кг/м^3 от влажности в талом и мерзлом состоянии.

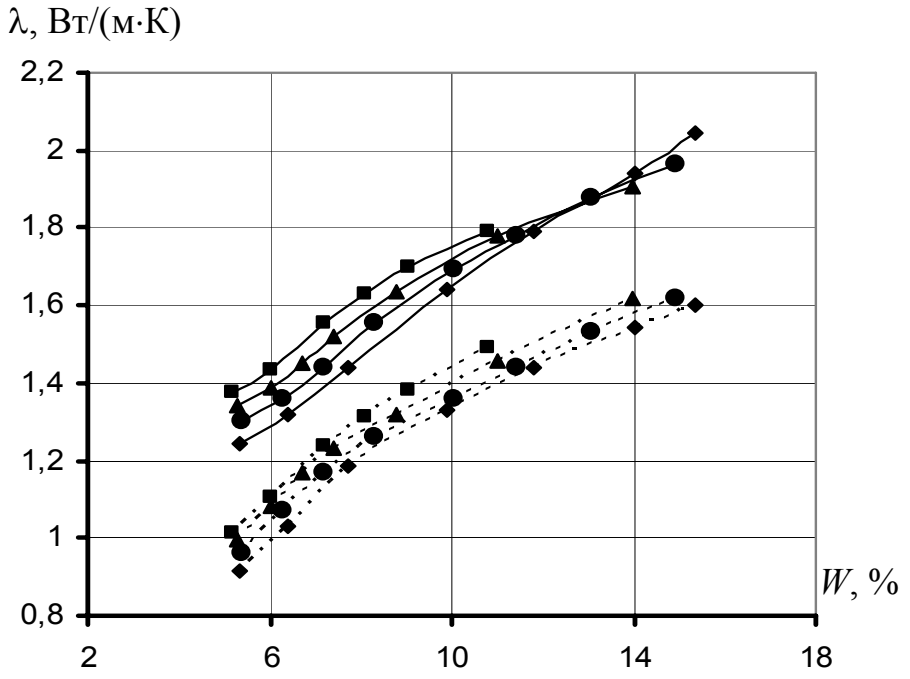


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности мерзлого (сплошные линии) и талого (пунктирные линии) песка от влагосодержания при различных концентрациях загрязнения: ♦ - z-0%; ● - z-5%; ▲- z-10 %; ■- z-15 %

Характер изменения теплопроводности загрязненного песка с ростом влажности, такой же, как и в отсутствии загрязнения. Загрязнение песка в талом состоянии способствует переносу тепла. При концентрации загрязнения равной 15 % в талом песке теплопро-

водность увеличивается на 9 %. В мерзлом состоянии теплопроводность загрязненного песка также выше по сравнению с незагрязненным песком. Влияние загрязнения в мерзлом песке увеличивает величину теплопроводности на 12 % при максимальном загрязнении. При влагосодержании близком к полному заполнению пор в мерзлом состоянии наблюдается уменьшение теплопроводности по сравнению с незагрязненным песком.

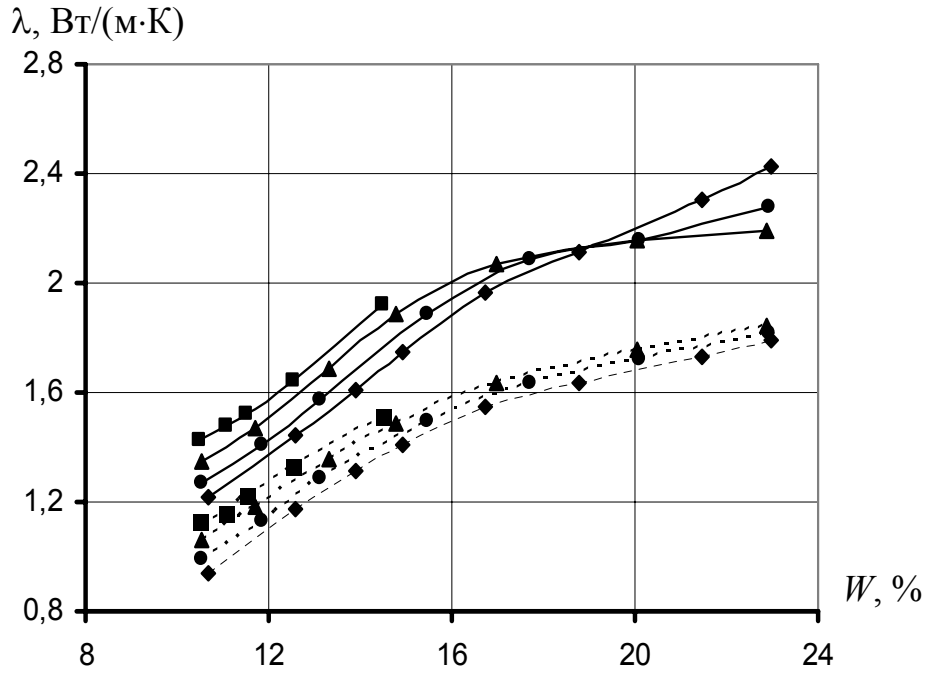


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности мерзлой (сплошные линии) и талой (пунктирные линии) супеси при различных концентрациях загрязнения: ♦ - z-0%; ● - z-5%; ▲- z-10 %; ■- z-15 %

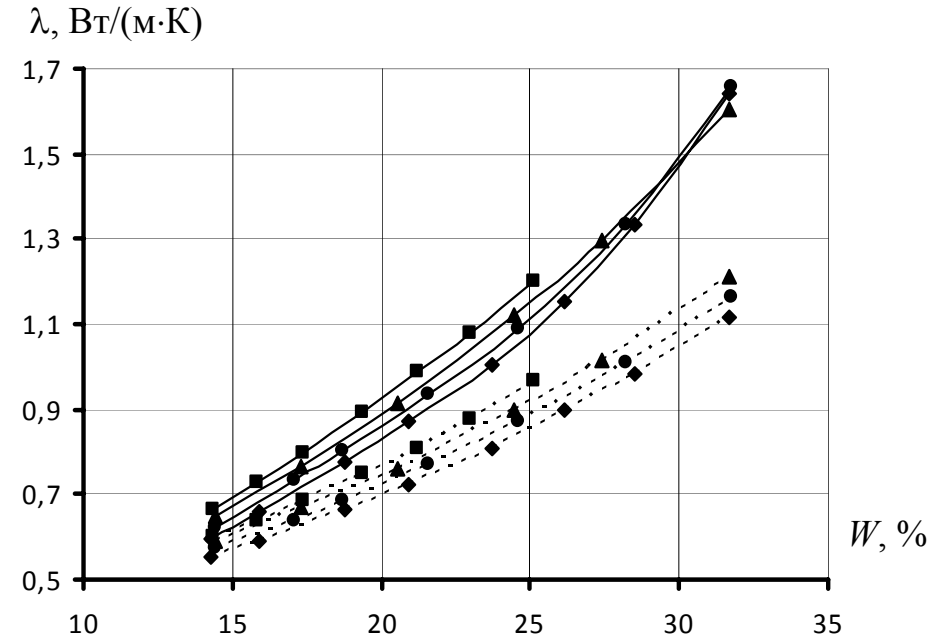


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности суглинка в мерзлом (сплошные) и талом (пунктирные линии) состоянии при различных концентрациях загрязнения от влажности: ♦ - z-0%; ● - z-5%; ▲- z-10 %; ■- z-15 %

Увеличение теплопроводности происходит также у образцов супеси и суглинка. На рис. 2. и 3 приведены экспериментальные зависимости теплопроводности от влагосодержания для супеси и суглинка в талом и мерзлом состоянии при разных степенях загрязнения соответственно.

В талом состоянии теплопроводность у супеси и суглинка увеличивается на 20 и 12 % соответственно при концентрации загрязнения 15 %. В мерзлом состоянии теплопроводность супеси увеличивается на 19 %, а суглинка на 11 %.

Повышение теплопроводности, в ненасыщенных водой грунтах объясняется замещением доли объема воздуха, дизельным топливом.

При влагосодержаниях близких к полному влагонасыщению в исследуемых образцах грунта в мерзлом состоянии наблюдается уменьшение теплопроводности, так у супеси снижение теплопроводности проявляется сильнее, чем у загрязненного образца песка и составляет 12 % при максимально возможной концентрации загрязнения в 10 % (рис.4). Снижение теплопроводности для песка и суглинка составляет 3 и 6 % соответственно.

Уменьшение теплопроводности при промерзании загрязненного дизельным топливом песка при влажности близкой к полному заполнению пор можно объяснить увеличением сегрегации льда [2]. Дизельное топливо имеет низкую температуру застывания и как показывают результаты других исследователей при промерзании загрязненных этим видом нефтепродукта грунтов, происходит усиление сегрегации льда с изменением криогенной структуры [3,4].

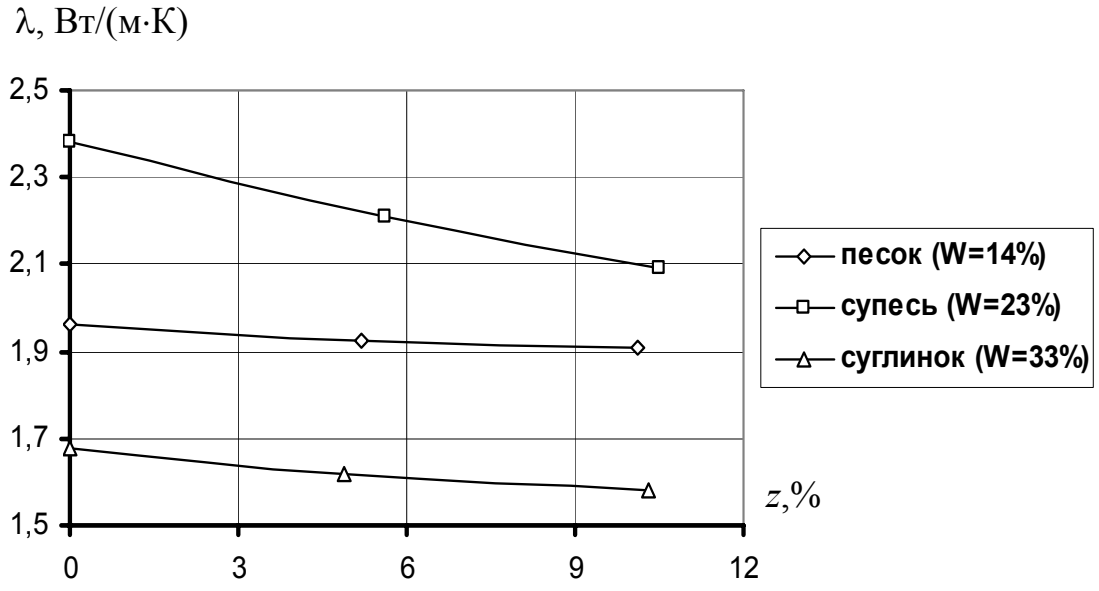


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности от степени загрязнения в различных образцах грунта в мерзлом состоянии

На рис. 5 приводятся сравнения результатов зависимости теплопроводности загрязненного песка от температуры с расчетными значениями, полученными по формуле Н.С. Иванова [5]:

$$\lambda(T) = \lambda_M + (\lambda_T - \lambda_M)\frac{W_{нв}(T) - W_{пс}}{W_0 - W_{пс}}, \qquad (1)$$

где λ_M и λ_T - теплопроводность загрязненных образцов грунта в мерзлом и талом состояниях; $W_{нв}(T)$ - функция количества незамерзшей воды, получаемая из термограмм оттаивания; W_0 и $W_{пс}$ - начальная влажность образцов, и прочносвязанная вода.

Максимальное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями теплопроводности песка составляет около 7 %.

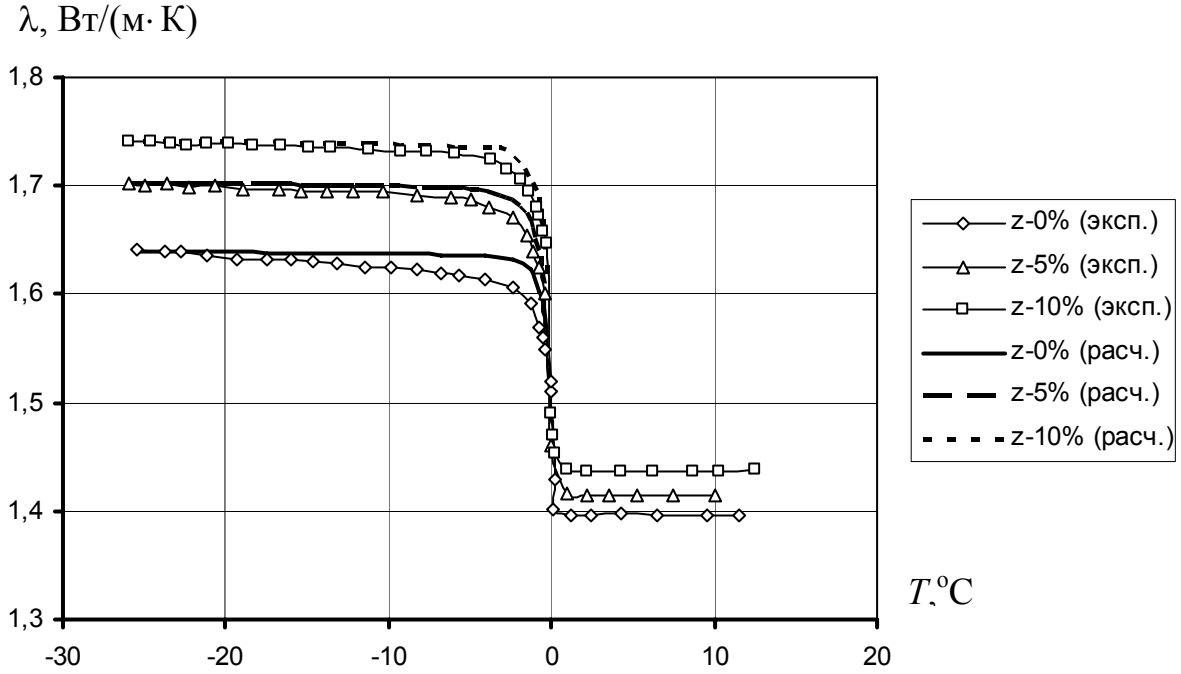


Рис.5. Температурная зависимость теплопроводности загрязненного песка влажностью 10,2 % при разных концентрациях загрязнения

На рис. 6 представлена зависимость объемной теплоемкости от влажности в талом и мерзлом песке.

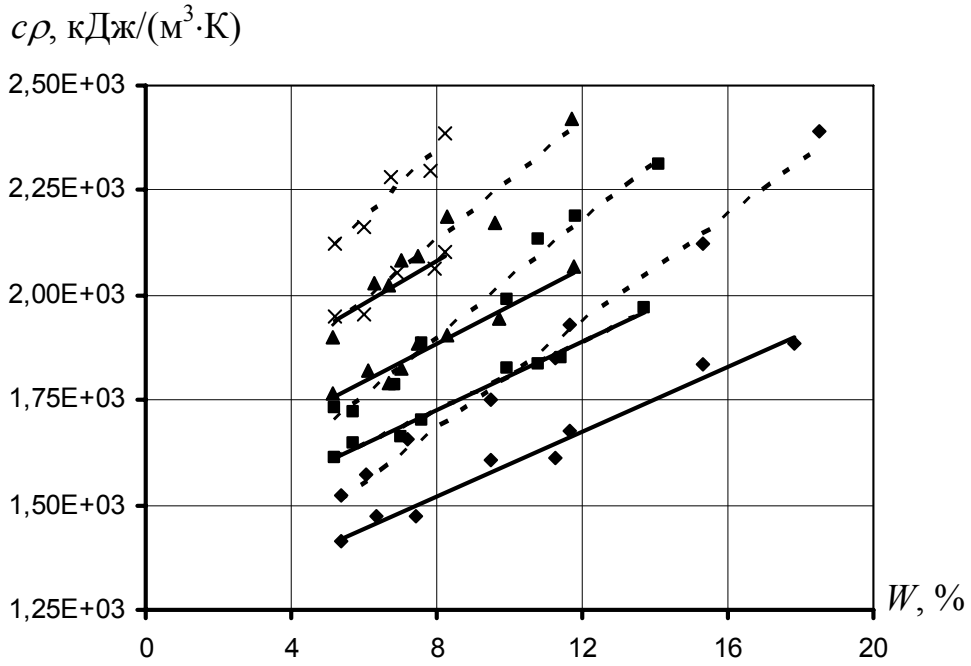


Рис. 6. Объемная теплоемкость песка в мерзлом (сплошные) и талом (пунктирные линии) состоянии в зависимости от влагосодержания и при разной степени загрязнения:
♦- z-0%; ■ – z-5%; ▲ – z-10 %; × - z-15 %

Закономерность изменения теплоемкости загрязненного песка от влажности в талом и мерзлом состоянии соответствует не загрязненному песку. Теплоемкость загрязнен-

ного песка в талом состоянии выше, чем в мерзлом. Как видно из графиков объемная теплоемкость загрязненного песка увеличивается с ростом концентрации загрязнения

Значение объемной теплоемкости мерзлого песка при концентрации загрязнения равной 5 % увеличивается на 10,4 % по сравнению с незагрязненным грунтом, причем как видно из семейства экспериментальных кривых эта разность возрастает с ростом загрязнения. При степени загрязнения равной 15 % разница между загрязненным и чистым песком в мерзлом и талом состояниях достигает 40 %.

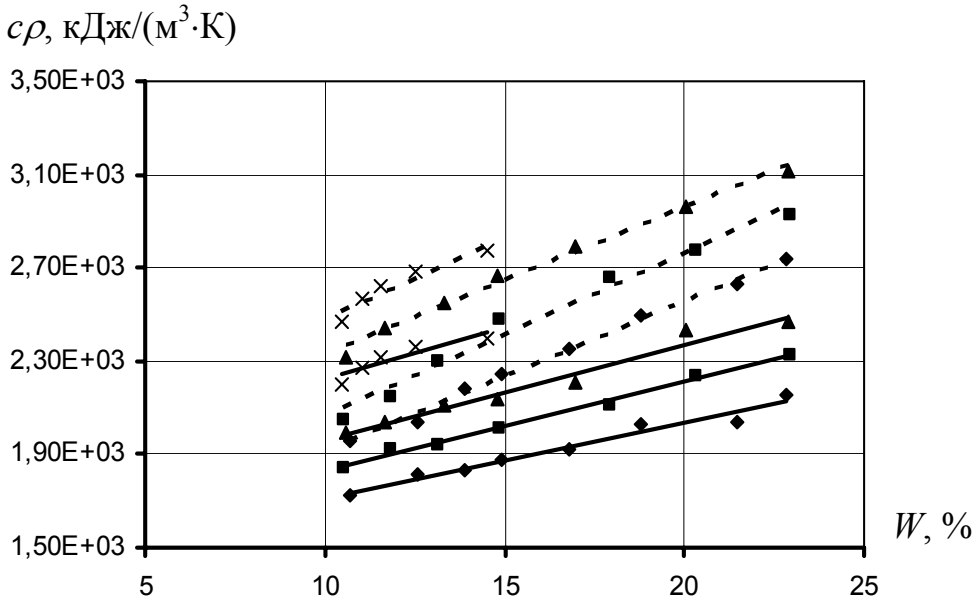


Рис. 7. Объемная теплоемкость супеси в мерзлом и талом состоянии в зависимости от влагосодержания и при разной степени загрязнения: ♦- z-0%; ■ – z-5%; ▲ – z-10 %; × - z-15 %

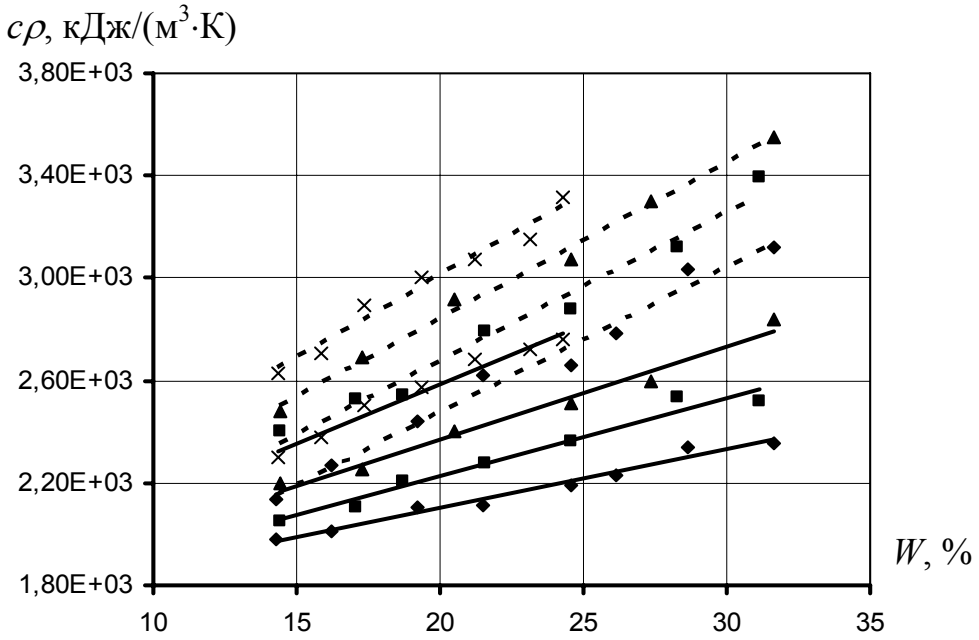


Рис. 8. Объемная теплоемкость суглинка в мерзлом и талом состоянии в зависимости от влагосодержания и при разной степени загрязнения:
♦- z-0%; ■ – z-5%; ▲ – z-10 %; × - z-15 %

Увеличение объемной теплоемкости грунтов загрязненных дизельным топливом объясняется заменой части воздуха на дизельное топливо, имеющее высокое по сравнению с воздухом значение объемной теплоемкости.

На рисунке 9 показана температурная зависимость эффективной объемной теплоемкости песка при различных значениях загрязнения.

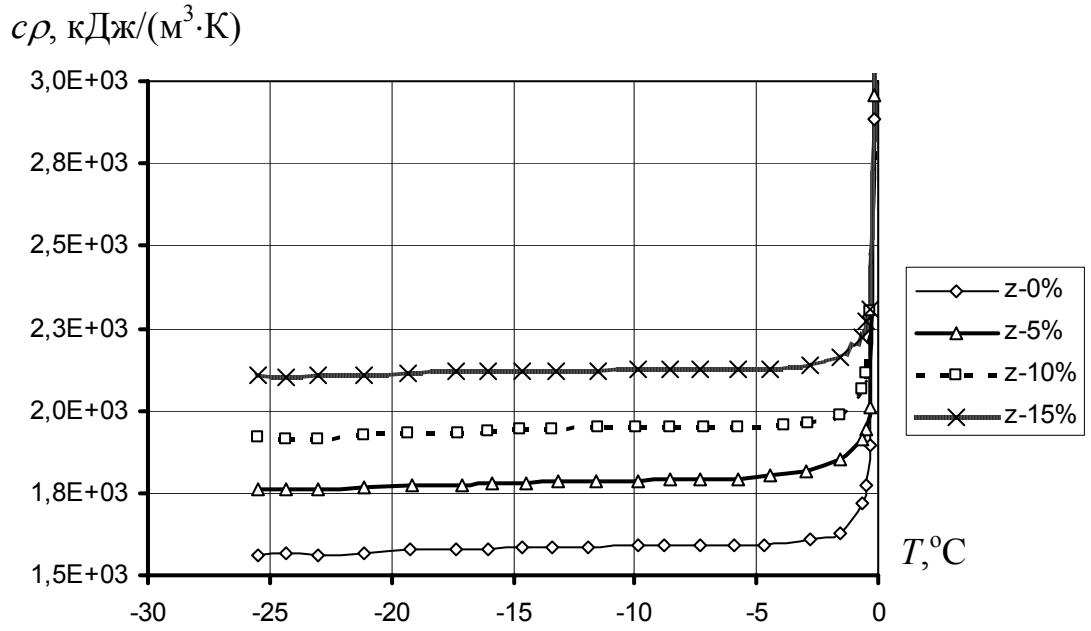


Рис. 9. Температурная зависимость объемной теплоемкости песка при разной степени загрязнения: ◇- z-0%; □ – z-5%; △ – z-10 %; × - z-15 %

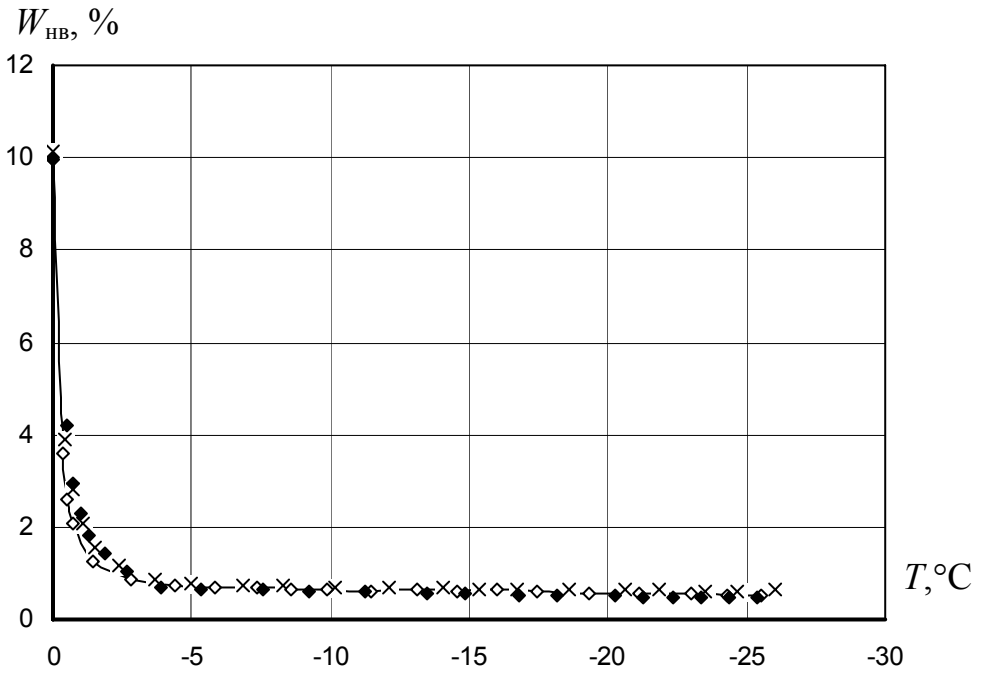


Рис 10. Зависимость количества незамерзшей воды от температуры в образце песка с начальной влажностью 10,2 %; ◇- z=0; при загрязнении влажного образца: ×- z=5 %; ♦– z = 10%.

Получены зависимости количества незамерзшей воды от температуры, для грунтов разного гранулометрического состава с загрязнением и без него, кривые приведены на рис. 10-12. Как видно из приведенных графиков при загрязнении этих грунтов количество незамерзшей воды в них практически не зависит от степени загрязнения.

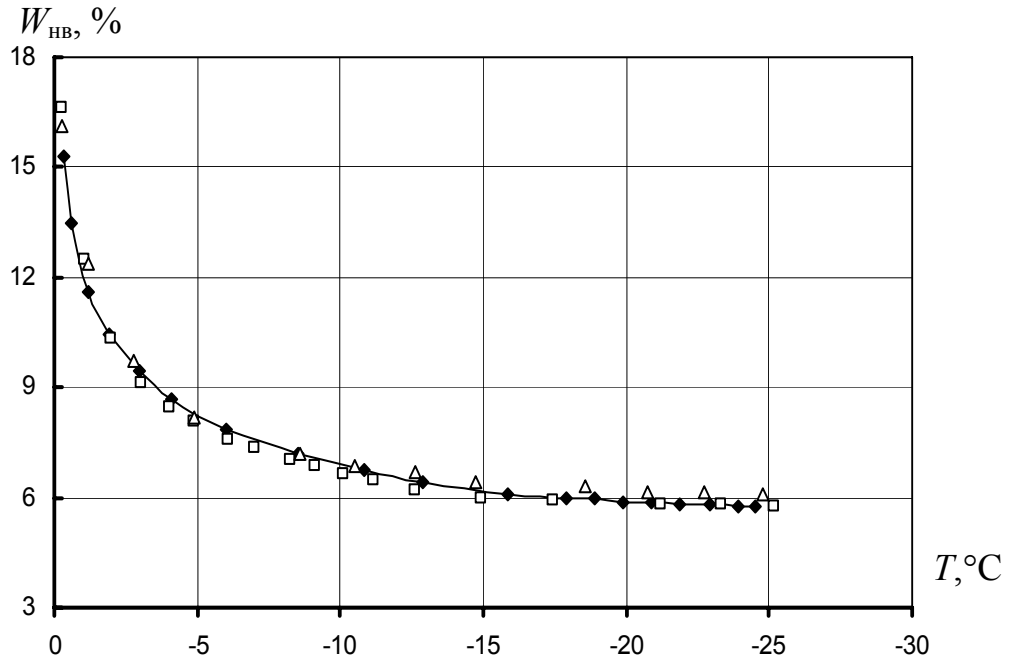


Рис. 11. Зависимость количества незамерзшей воды от температуры в образцах супеси с влажностью 21,5 % при разной концентрации загрязнения z
♦ – z = 0; при загрязнении влажного образца: △– z = 5 %; □ – z = 10%

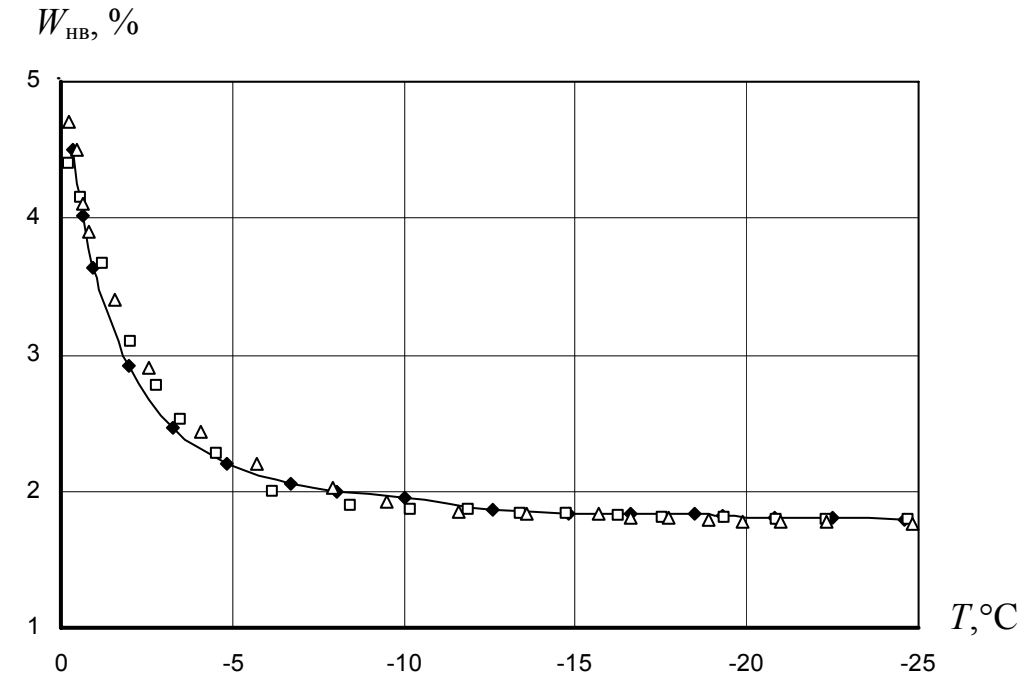


Рис. 12. Зависимость количества незамерзшей воды в образцах суглинка с влажностью 18,6%. ♦– z = 0; при загрязнении влажного образца:
□ – z = 5 %; △– z = 10 %

Разница в количестве незамерзшей воды одного типа грунта, загрязненного дизельным топливом различной степени, находится в пределах ошибки эксперимента. Количество незамерзшей воды для образца песка при температуре ниже –10 ^{0}C составляет 0,5 %,

для супеси около 1,8 % и наконец, для суглинка 4,2 %, что приблизительно соответствует количеству незамерзшей воды для незагрязненных грунтов аналогичного гранулометрического состава

Проведены также исследования температурной зависимости количества незамерзшей воды в грунтах в случае, когда образец в сухом состоянии загрязняется и потом увлажняется. На рис.13 приведены кривые количества незамерзшей воды для супеси, загрязненной дизельным топливом при концентрации загрязнения равной около 5 и 10 %. Как видно из графиков количество незамерзшей воды уменьшается при увеличении содержания нефтепродуктов в исследуемых грунтах. Такое понижение количества незамерзшей воды можно объяснить тем, что активные центры на поверхности частиц грунта становятся занятыми нефтепродуктами за счет процессов адсорбции и смачивания, вода при поступлении в грунт не смачивает минеральные частицы, так как их поверхность становится гидрофобной, причем с увеличением концентрации загрязнения их становится больше.

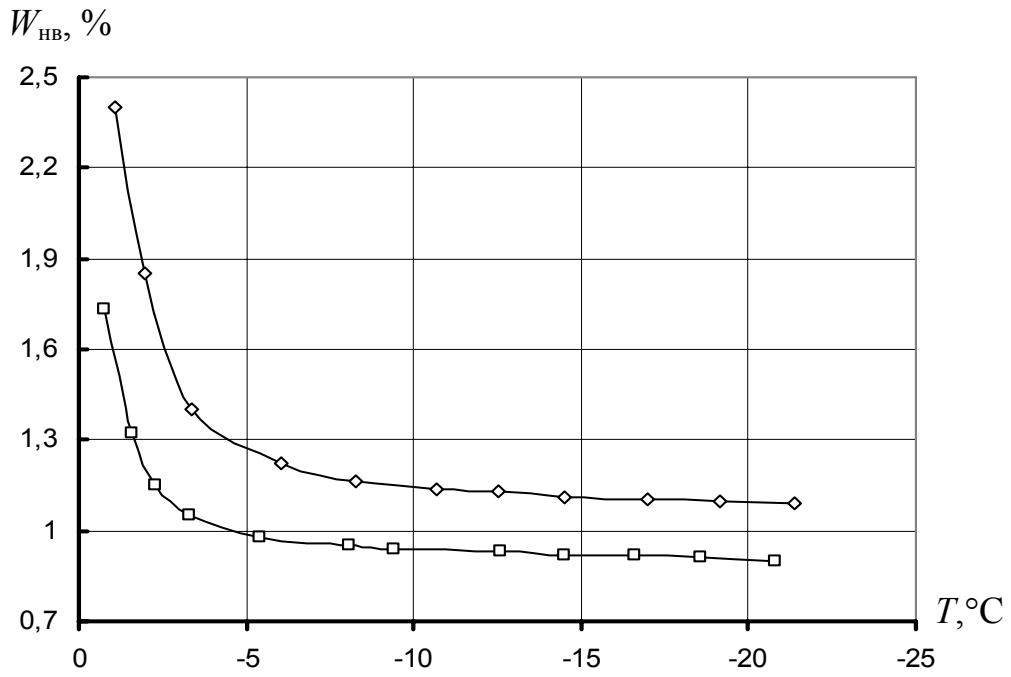


Рис. 13. Зависимость количества незамерзшей воды в образцах супеси при разной концентрации загрязнения z. при загрязнении сухого образца с последующим увлажнением, начальная влажность 21,2%: ◇ – z = 5 %; □ – z = 10%

Установлено что:

– при загрязнении в талом и мерзлом состоянии в песке, суглинке и супеси при неполном влагосодержании теплопроводность увеличивается. Влияние загрязнения на теплопроводность происходит во всем диапазоне концентраций загрязнителя. В мерзлом состоянии теплопроводность загрязненного грунта при влагосодержаниях близких к полному заполнению пор, становится ниже, чем теплопроводность чистого грунта;

– загрязнение образцов грунта увеличивает значения объемной теплоемкости, причем это увеличение происходит пропорционально росту концентрации загрязнителя;

– в результате проведенных исследований, не выявлено влияние загрязнения на фазовый состав воды в случае загрязнения влажного грунта. Однако при загрязнении в сухом состоянии супеси и его последующем увлажнении происходит уменьшение содержания незамерзшей воды.

Использованная литература

1. Тимофеев А.М. Методы и результаты исследования тепломассообменных свойств и температурно-влажностного режима многокомпонентных систем с фазовыми переходами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Якутск, 2007. С.38.

2. Гречищев С.Е., Инстанес А., Шешин Ю.Б. и др. Лабораторные исследования замерзания нефтезагрязненных дисперсных грунтов и модель их структуры при отрицательной температуре //Криосфера Земли, 2001а, т.V, №2. С.48-53.

Гречищев С.Е. Вечная мерзлота и загрязнение территорий //Криосфера Земли. Т. VII, 2003.

4. Микляева Е.С., Зепалов Ф.Н. Особенности сезонного промерзания грунтов, загрязненных дизельным топливом (Натурный эксперимент в химкинском районе московской области)// Криосфера Земли, 2008, № 2, С. 32-39.

5. Иванов Н.С. Тепло- и массоперенос в мерзлых горных породах. – М.: Наука, 1969. -240 с.

УДК 551.340

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАСОЛЕНИЯ И НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

Мотенко Р. Г., Гречищева Э. С.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Геологический факультет
Россия, г. Москва

Введение

В настоящее время площадь распространения мерзлых пород составляет около 25 % всей суши Земли и около 65% площади России [2].

Процессы теплообмена, происходящие в талых, мерзлых, промерзающих и протаивающих горных породах, невозможно количественно описать без знания величин теплофизических характеристик грунтов, которые входят в расчетные формулы для нахождения температурного поля, теплопотоков и т. д. Теплофизические характеристики используются для теплотехнических расчетов грунтов как оснований инженерно-технических сооружений, и кроме того могут быть использованы для исследования и косвенных оценок изменения состава и строения пород в различных криогенных процессах и явлениях.

Теплофизические характеристики теплопереноса для дисперсных грунтов характеризуют, в основном, количественную долю тепла, переносимого кондукцией. Кондуктивная теплопроводность определяется теплопроводностью грунтовых частиц и промежуточной среды, и контактной теплопроводностью, которая обусловливается количеством и качеством контактов.

Мерзлые дисперсные грунты являются системой, как правило, многофазной и многокомпонентной, и их теплофизические свойства определяются как различиями в свойствах компонентов и их количественным соотношением, так и зависят от их гранулометрического и минерального состава, влажности, плотности, температуры, строения, генезиса, возраста, засоления, загрязнения и пр. Значения теплопроводности компонентов грунта сильно различаются по величине. Теплопроводность большинства породообразующих минералов колеблется от 0,2 до 8 Вт/(м·К). Наличие в грунтах межзернового пространства, заполненного воздухом, водой, льдом, флюидом, солевым раствором и др. резко осложняет процесс переноса тепла. Значения коэффициентов теплопроводности компонентов мерзлого грунта равны: для воздуха 0,024, воды 0,54-0,60, льда 2,22-2,35, нефти 0,11-0,14, соленого раствора 0,52…0,62 Вт/(м·К).

Довольно широко исследованы закономерности изменения теплофизических характеристик дисперсных грунтов различного гранулометрического и минерального состава при изменении таких параметров, как влажность, плотность, температура. Изучено влияние засоления и выявлен сложный характер изменения коэффициента теплопроводности грунтов различного состава от температуры, концентрации порового раствора, вида засоления [4,8] Изучено влияние нефтяного загрязнения на свойства мерзлых грунтов, в том числе на теплопроводность [5,6,9], и практически отсутствуют данные по исследованию совместного влияния засоления и нефтяного загрязнения на свойства мерзлых грунтов

Засоленные вечномерзлые грунты широко распространены на территории страны. Часто они содержат линзы криопэгов – высокоминерализованных вод с отрицательной температурой. Поровые воды в засоленных породах криогенной толщи неоднородны по химическому составу в разных районах. Однако эти различия для крупных территорий

вполне устойчивы; они связаны с условиями формирования многолетнего промерзания осадочных пород, которые предопределили распространение двух основных типов засоления – морского и континентального. Морской тип засоления наблюдается в мёрзлых грунтах самых северных территорий - вдоль арктического побережья РФ и на островах; континентальный тип засоления мёрзлых пород к настоящему времени известен в Центральной Якутии и в Забайкалье. Его существование возможно в мёрзлых рыхлых отложениях высокогорных озёрных котловин Тибетского плато и межгорных впадин Монголии [3].

Засоленность пород достигает 2,0…2,5 %, а в отдельных горизонтах – 4…6 %. Ионно-солевой состав поровых растворов в мерзлых морских четвертичных отложениях характеризуется зависимостью $C1^{-}>S0_4^{2-}$ > $HCOз^{-}$ и $Na^{+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}$, такой же, как в современных морских илах и в морской воде.

В таблице 1 приводится классификация грунтов по засоленности.

Таблица 1

Классификация мерзлых грунтов по засоленности по ГОСТ 25100-95

Разновидность грунтов	Суммарное содержание легкорастворимых солей, % к массе сухого грунта (D_s)	
	песок	Глинистый грунт
Слабозасоленный	0,05-0,10	0,20-0,50
Среднезасоленный	0,10-0,20	0,50-1,00
Сильнозасоленный	>0,20	>1,00

Засоление пород неоднозначно влияет на теплопроводные свойства грунтов различного гранулометрического и минерального состава. В песках и супесях появление жидкой фазы воды при засолении вызывает довольно резкое падение теплопроводности по сравнению с теплопроводностью в отсутствие засоления. Так, при изменении засоленности (D_s) от 0 до 1 % величина коэффициента теплопроводности мерзлого песка может уменьшаться вдвое. Для засоленных суглинков и глин с разной влажностью (исключая каолинитовую глину) наблюдается следующая зависимость: при малых концентрациях порового раствора (D_s от 0 до 0,5-0,7%) возможно увеличение теплопроводности водонасыщенных глинистых пород на 10-20%, а при дальнейшем росте засоленности происходит ее снижение. В интервале значений D_s >1% происходит нивелирование этой зависимости из-за повышения концентрации перового раствора до значений, приближающихся к эвтектическим. В зависимости от типа соли характер изменения теплопроводности от концентрации порового раствора различен [8].

Загрязнение грунтов нефтью может происходить различными путями: при разработке месторождений, при складировании ее на месторождениях и перерабатывающих предприятиях, а также существует опасность утечек во время транспортировки нефти и нефтепродуктов.

Жидкие загрязнители из нефтепродуктов могут проникать глубоко в толщи грунтов, меняя их свойства. Процесс загрязнения грунта, так или иначе, меняет его исходный компонентный состав. При этом нефть и нефтепродукты как загрязнители могут находиться в грунтах в различном виде. От того, как эти загрязнители располагаются в поровом пространстве, зависит их влияние на свойства и строение грунтов. Наряду с составом загрязнение грунтов меняет и их структуру. При этом структурообразование грунтов при загрязнении тесно связано с изменением состава самих загрязнителей.

Сделана оценка роли нефтяного загрязнения и выявлено его неоднозначное (конкурирующее) влияние на формирование теплопереноса в мерзлых дисперсных породах, обусловленное различиями в значениях теплопроводности ее компонентов

Выявлено снижение теплопроводности влагонасыщенных мерзлых пород во всем диапазоне изменения степени загрязнения. В песке, супеси и суглинке снижение происходит почти равномерно при росте загрязнения от 0 до 10 %, а в глинах теплопроводность

снижается в основном до значения загрязнения 2,5 %. Нефтяное загрязнение более существенно изменяет теплопроводность мерзлых дисперсных пород, чем талых. При загрязнении во всех исследуемых породах значения соотношений коэффициентов теплопроводности в мерзлом и талом состоянии увеличиваются при низких значениях влажности и снижаются при больших. Величина снижения соотношений коэффициентов теплопроводности во влагонасыщенных породах увеличивается в ряду песок – супесь – суглинок – глина[5, 9].

При добыче нефти зачастую происходит одновременное загрязнение и засоление грунта. Источниками солей при этом являются пластовые жидкости, сточные промысловые воды, содержимое амбаров и другие геохимически активные вещества, применяемые для извлечения и обессоливания нефти. Кроме того, совместное засоление и загрязнение может происходить при излитии нефти в области распространения засоленных грунтов, где проходят пути транспортировки нефти.

Таким образом, влияние засоления на свойства мерзлых грунтов достаточно хорошо изучено, влиянию нефтяного загрязнения на свойства грунта посвящено меньше работ, а данные по исследованию совместного влияния засоления и нефтяного загрязнения практически отсутствуют.

Целью нашей работы было исследование совместного влияния нефтяного загрязнения и засоления на теплофизические свойства и фазовый состав влаги мерзлых грунтов. В данном докладе будут рассмотрены только результаты, полученные по изучению влияния нефтяного загрязнения и засоления на теплопроводность талых и мерзлых грунтов.

Объект и методика исследования

Объектом выполненных исследований являлись дисперсные породы.

Суглинок озерно-аллювиальный (la IV) светло-серого цвета. Отобран на территории Бованенковского газо-конденсатного месторождения. По гранулометрическому составу по классификации В.В. Охотина относится к легким суглинкам. Засоленность D_s составляет 0,02 %. По степени засоления является незасоленным грунтом (ГОСТ 25100-95). Влажность нижнего предела пластичности 32%, влажность верхнего предела пластичности – 43%, число пластичности – 0,11, плотность твердой компоненты 2,7 г/см^3.

Элювиальная палеогеновая глина (ePg_2) – глина белого цвета, представляет собой продукт переотложения первичных каолинов коры выветривания пород Челябинской области. Каолинитовая глина характеризуется низкой пластичностью, малой гигроскопичностью. По степени засоления каолинитовая глина является незасоленным грунтом (ГОСТ 25100-95). В минеральный состав исследованной каолинитовый глины входят: каолинит – 84%, кварц – 8%, гидрослюда – 7%, полевой шпат – 1%.

Для проведения искусственного загрязнения в работе была использована: смесь нефтей из нескольких месторождений севера Западной Сибири, поступающая по трубопроводу на Московский нефтеперерабатывающий завод.

Плотность (d_4^{20}) западносибирской нефти 0,869 г/см^3. Температура начала кипения составляет 60 °С. Температура застывания составляет -18 °С. Нефть содержит 39,4 % масел, 34,6 % асфальтенов и 26 % смол. По химической классификации [Справочник химика, 1952] исследуемую нефть можно отнести к группе смолистых нефтей. Содержание воды в ней – 0,18 мг/л, содержание солей – 8,1 мг/л.

Для всех исследований готовились грунтовые пасты по следующей схеме:

- Чистые образцы увлажнялись дистиллированной водой до значений влажности 25% в суглинке и 45% в глине.
- Засоленные образцы увлажнялись растворами NaCl различных концентраций, расчет которых производился по формулам СНиП II-18-76, СНиП 2.02.04-88:

$D_s = (m_z/(m_{ск}+m_c))*100;$

$C_{ps}= D_s/(D_s +W_{tot}),$

где D_s – засоленность грунта, д.е., $m_{ск}$ – вес скелета грунта, m_z – вес содержащихся в грунте солей, C_{ps} – концентрация порового раствора, д.е.; W_{tot} – суммарная влажность грунта, д.е.

- Для приготовления загрязненных образцов в увлажненный водой грунт после тщательного перемешивания добавлялась нефть. Степень загрязнения грунта определялась по отношению к массе сухого грунта.
- Совместно засоленные и загрязненные образцы готовились путем добавления нефти в грунт, предварительно увлажненный раствором и тщательно перемешанный.

В итоге получилось 9 комбинаций засолений и загрязнений. Значения засоленности как для суглинка так и для глины составили 0; 1; 2 %; значения нефтяного загрязнения – 0; 2,5; 10 %.

Образцы исследуемого грунта размещались в сменный металлический стакан с крышкой методом послойного уплотнения. Размеры этого стакана: диаметр — 4,0 см, высота — 5,0 см. В стенке стакана имеется глухое отверстие, в которое устанавливается один из температурных датчиков. Стакан закрывается крышкой с центральным отверстием, в которое устанавливается металлическая втулка, предназначенная для размещения другого температурного датчика.

Теплофизические свойства грунтов в талом и мерзлом состоянии определялись с помощью автоматизированного измерителя теплофизических свойств «ИТС–λс–10», разработанного и изготовленного ГОУ ВПО СПбГУНИПТ. Прибор позволяет определять коэффициент теплопроводности и удельную теплоемкость грунта в талом и мерзлом состоянии в зависимости от изменения температуры в условиях замораживания и последующего оттаивания образца.

В опыте регистрируются как функции времени температуры стакана и центральной зоны образца. В качестве температурных датчиков используются термопары или термостолбики.

Тепловая модель метода измерений представлена на рис. 1. Основными тепловыми звеньями тепловой ячейки являются образец *3,* металлическое ядро 2, тонкая теплоизоляционная прослойка *4* и окружающая их изотермическая среда *1,* сохраняющая в опыте постоянную температуру.

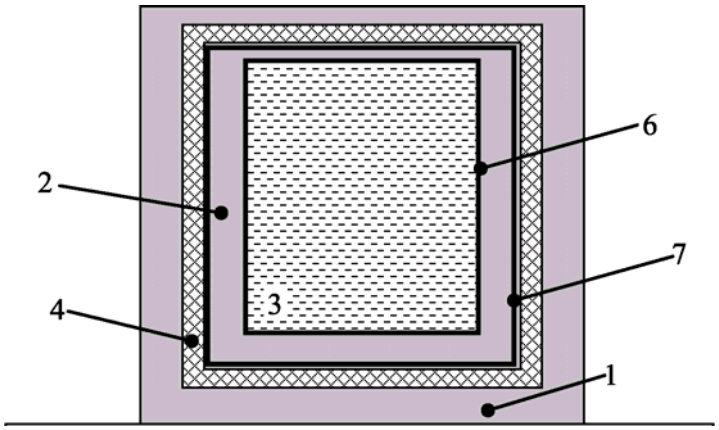


Рис. 1. Тепловая модель ячейки

Между изотермическим ядром и образцом, с одной стороны, и средой, с другой стороны, принудительно создается значительный перепад температуры. Для этого предназначены массивные блоки 5, один из которых постоянно находится при комнатной температуре, а другой — в морозильной камере.

Ядро 2 ячейки образовано двумя металлическими стаканами. Внутренний стакан *6* имеет крышку и является съемной деталью ячейки. Он предназначается для размещения исследуемого образца и во время опыта находится в хорошем тепловом контакте с промежуточным тонкостенным стаканом 7, благодаря чему металлическое ядро 2, изменяя во

времени свою температуру, сохраняет на всех этапах опыта практически равномерное температурное поле. Теплоизоляционная прослойка *4* используется для создания оптимального режима охлаждения - нагрева образца, а также играет роль тепломера.

Конструктивно прибор «ИТС–λс–10» выполнен в виде двух блоков: теплоизмерительной ячейки и специализированного электронно–вычислительного устройства – теплофизического контроллера (ТФК). Один из металлических блоков размещается на рабочем столе, при комнатной температуре, а второй блок – в морозильной камере, при заданной отрицательной температуре.

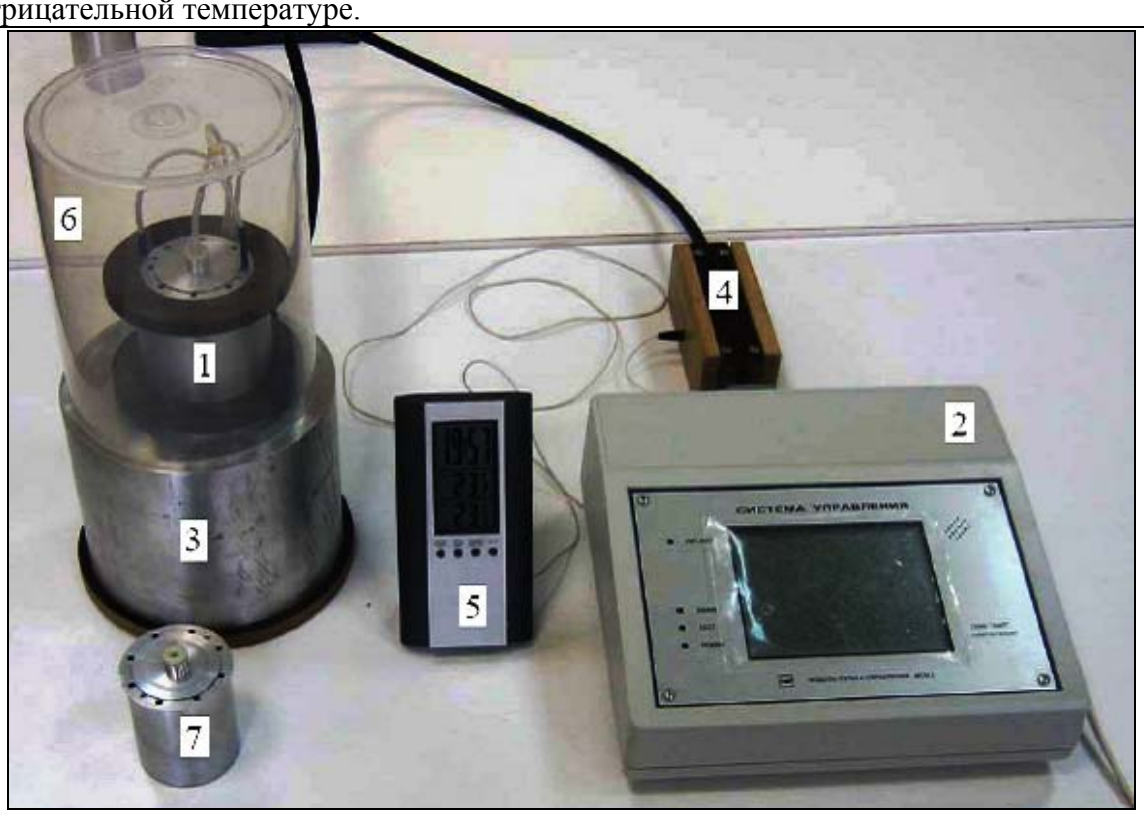


Рис. 2. Измеритель теплофизических свойств грунтов «ИТС-λс-10»:
1 — теплоизмерительная ячейка; 2 – теплофизический контроллер; 3 — массивные металлические блоки; 4 — теплозащитная коробка для «холодных» спаев; 5 — цифровой термометр; 6 — тонкостенный прозрачный колпак; 7 — металлический стакан для размещения образца исследуемого материала

Для измерения температуры в характерных точках теплоизмерительной ячейки используются три температурных датчика, изготовленных из манганина и константана. Их рабочие спаи размещаются внутри жестких полимерных наконечников и перед опытом вставляются в соответствующие отверстия теплоизмерительной ячейки. «Холодные» спаи всех термопар размещаются при комнатной температуре в общей теплозащитной коробке непосредственно на рабочем столе рядом с контроллером. Для измерения комнатной температуры используется цифровой термометр. Открытая верхняя поверхность теплоизмерительной ячейки и рабочие концы температурных датчиков защищены от влияния конвективных потоков тонкостенным прозрачным колпаком. Образец исследуемого материала размещается перед опытом в специальном металлическом стакане 7 (рис. 2). В исходном состоянии тепловая ячейка прибора располагается на поверхности имеющего комнатную температуру массивного металлического блока, который выполняет функцию изотермической среды. Размеры этого блока: диаметр — 15,0 см, высота — 11,5 см. Температурные датчики размещаются в соответствующих гнездах наружного стакана ячейки, чтобы иметь строго одинаковую (комнатную) температуру, — такую же, как у блока «холодных» спаев.

Для измерения температуры в характерных точках теплоизмерительной ячейки используются три температурных датчика, изготовленных из манганина и константана. Их рабочие спаи размещаются внутри жестких полимерных наконечников и перед опытом вставляются в характерные точки тепловой ячейки.

После подготовки образца сменный металлический стакан помещают в теплоизмерительную ячейку, после чего переустанавливаются два температурных датчика – один в отверстие сменного стакана, другой – в центральную часть образца. После этого теплоизмерительная ячейка переносится в морозильную камеру и устанавливается на торец предварительно охлаждённого второго массивного металлического блока, который также выполняет функцию изотермической среды. Оператор с помощью автоматизированного теплофизического контроллера запускает опыт, в ходе которого контроллер регистрирует через заданный интервал времени сигналы температурных датчиков и сохраняет их в своей памяти.

Наружная оболочка теплоизмерительной ячейки, имея хороший тепловой контакт с массивным металлическим блоком, практически через 5-10 мин успевает принять его температуру. Испытуемый образец, сменный стакан и внутренняя оболочка ячейки плавно охлаждаются через теплоизоляционную прослойку ячейки до температуры блока (комнатной или заданной отрицательной) за 30-180 мин (в зависимости от свойств образца).

После завершения опыта в режиме замораживания теплоизмерительная ячейка вынимается из морозильной камеры и устанавливается на тот металлический блок, который находится на рабочем столе при комнатной температуре, после чего запускается новый опыт, но уже в режиме оттаивания.

Производится минимум 3 цикла замораживания-оттаивания с каждым образцом

По завершении каждого опыта данные из памяти контроллера передаются с помощью специального программного обеспечения на персональный компьютер. Аналитическая обработка первичной экспериментальной информации производится на компьютере по специальной программе. По результатам опытов вычисляются удельная теплоемкость и теплопроводность исследуемого образца грунта в зависимости от изменения температуры, причем отдельно как в режиме замораживания, так и в режиме оттаивания образца.

При отработке методики выяснилось, что на приборе модификации Фундаментпроект результаты получаются завышенными для мерзлого грунта. Впоследствии полученные данные были скорректированы с учетом результатов, полученных на приборе, изготовленном для кафедры геокриологии МГУ, и данными, полученными методом регулярного режима первого рода [7].

Результаты и их обсуждение

Исследование теплопроводности проводилось на 18 образцах легкого суглинка и 18 образцах каолинитовой глины (готовилось по 2 параллельных образца). На рисунке 3 приведены экспериментальные данные, полученные для незасоленного незагрязненного легкого суглинка (рис.3,а) и каолинитовой глины (рис.3,б). Данные получены на приборе ИТС – λС – 10 в цикле оттаивания.

Из графиков видно, что коэффициент теплопроводности талого грунта примерно в 2 раза меньше коэффициента теплопроводности мерзлого грунта. Стоит обратить внимание на сам ход температурной зависимости коэффициента теплопроводности. Полученный график отличается от классического, известного по литературным данным. На нем при интенсивных фазовых переходах на графике зафиксирован пик, т.е. интенсивный рост теплопроводности и последующее ее снижение до значений, характерных для мерзлого грунта. Разработчики прибора ИТС – λС – 10 отмечают, что в области интенсивных фазовых переходов прибор работает некорректно и, следовательно, данные этого температурного диапазона подлежат дополнительной проверки и особого осмысливания.

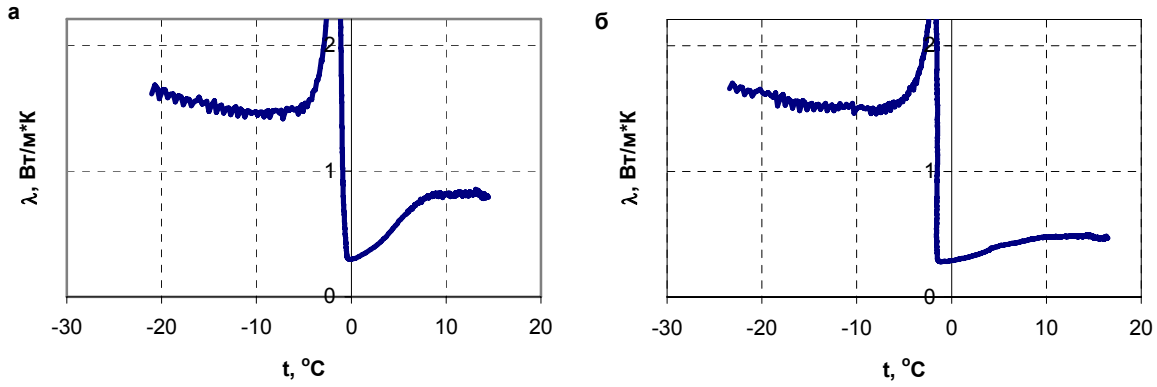


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности незасоленных незагрязненных суглинка (а) и глины (б) от температуры

Влияние засоления. Рассмотрим влияние засоления на коэффициент теплопроводности исследованных легкого суглинка и каолинитовой глины. На рис. 4 приведены экспериментальные данные для засоленного незагрязненного легкого суглинка (рис.4, а) и каолинитовой глины (рис.4,б).

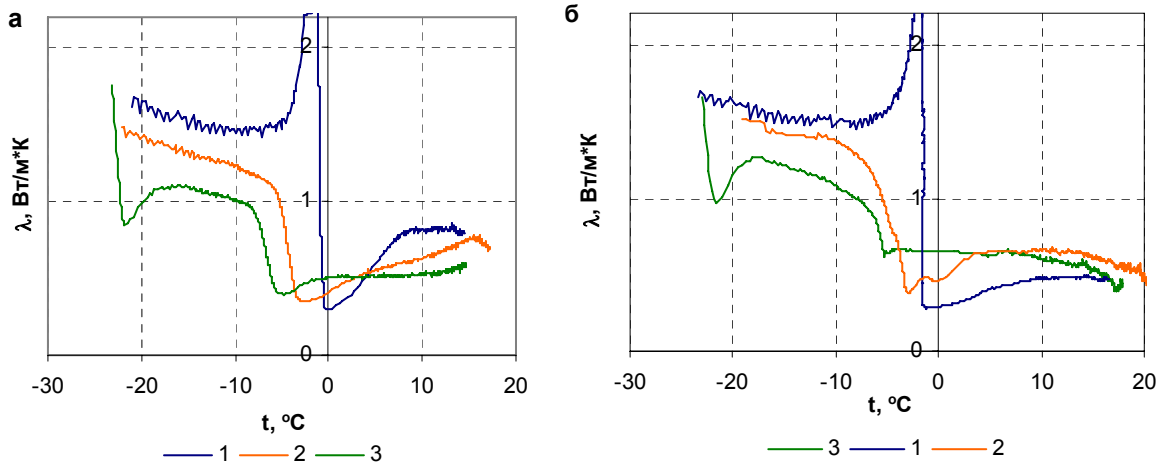


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности засоленного незагрязненного суглинка (а) и глины (б) от температуры: 1 - D_s=0%; 2 - D_s=1%; 3 - D_s=2%

Сопоставляя рисунки 4,а и 4,б можно также сказать, что для засоленных образцов зависимость коэффициента теплопроводности от температуры имеет классический вид, т.е. в области интенсивных фазовых переходов происходит увеличение коэффициента теплопроводности в соответствии с фазовым составом влаги. Количество льда в засоленном образце существенно меньше, чем в незасоленном, поэтому вклад теплоемкости не так велик и на графике пик не фиксируется.

Также видно, что для образцов с большой засоленностью (2 %) в температурном диапазоне от -23 до -24 °С наблюдается интенсивный рост коэффициента теплопроводности до значений коэффициента теплопроводности незасоленного грунта. Это связано с тем, что при температурах от -21 до -23 °С происходит образование криогидрата и при температурах ниже -23 °С содержание незамерзшей воды резко уменьшается, что в свою очередь ведет к увеличению коэффициента теплопроводности. К сожалению условия проведения эксперимента не позволили зафиксировать дальнейший ход коэффициента теплопроводности при более низких температурах. Однако можно сказать, что данные, полу-

ченные на приборе ИТС – λС – 10 хорошо коррелируют с данными, полученными на приборе ИРТ-2 при исследовании термограмм замерзания-оттаивания.

Влияние нефтяного загрязнения. Рассмотрим температурные зависимости коэффициента теплопроводности незасоленного загрязненного грунта.

При -15 °С в суглинке при увеличении нефтяного загрязнения от 0 до 2,5 % происходит понижение коэффициента теплопроводности на 15 %, а увеличение загрязнения до 10 % приводит к понижению коэффициента теплопроводности еще на 20 %. Это обусловлено тем, что во влагонасыщенном грунте нефть может выдавливаться при промерзании растущим льдом в любое свободное пространство. Тогда вероятно могут образовываться тонкие пленки на границах кристаллов льда, которые, создавая дополнительное контактное сопротивление, препятствуют распространению тепла.

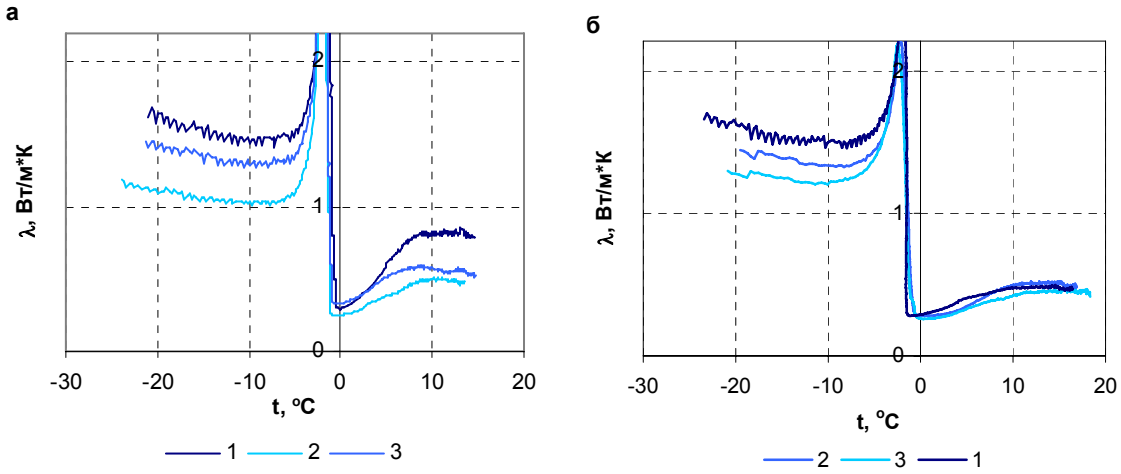


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности незасоленных суглинка (а) и глины (б) от температуры с различными значениями нефтяного загрязнения:
1- z=0%; 2 - z=2,5%; 3 - z=10%.

В мерзлой каолинитовой глине (рис.5.14) при увеличении нефтяного загрязнения от 0 до 2,5 % происходит понижение коэффициента теплопроводности на 10 %, а увеличение загрязнения до 10 % приводит к понижению коэффициента теплопроводности еще на 10 %. В талом состоянии коэффициенты теплопроводности незагрязненного и загрязненных образцов совпали.

Стоит отметить, что в суглинке снижение коэффициента теплопроводности при увеличении степени загрязнения больше, чем в глине. Многие процессы в загрязненных грунтах определяются соотношением воды и нефти в поровом пространстве. И суглинок и глина имеют одинаковые значения нефтяного загрязнения, однако при этом влажность грунтов различна: у легкого суглинка – 25 %, а у каолинитовой глины – 40%, т.е. при одинаковом нефтяном загрязнении соотношение нефти и воды в грунте различно. В суглинке соотношение нефти и воды при -15 °С увеличивается от 0 до 4,7 при увеличении нефтяного загрязнения, а в глине – от 0 до 3,8 при том же изменении нефтяного загрязнения. Таким образом, при большем изменении соотношения нефти и воды в образце происходит большее изменение коэффициента теплопроводности мерзлого грунта.

Совместное влияние засоления и нефтяного загрязнения. Рассмотрим совместное влияние засоления и нефтяного загрязнения на коэффициент теплопроводности легкого суглинка и каолинитовой глины. По литературным данным, а также по экспериментально полученным результатам известно, что и нефтяное загрязнение, и засоление существенно снижают коэффициент теплопроводности. Поэтому в самом начале исследований предполагалось, что нефтяное загрязнение и засоление вызовут кумулятивный эффект, т.е. коэффициент теплопроводности засоленного загрязненного грунта будет ниже, чем просто за-

соленного. Однако результат получился очень неожиданным и полученные экспериментальные данные свидетельствуют о другом (рис.6).

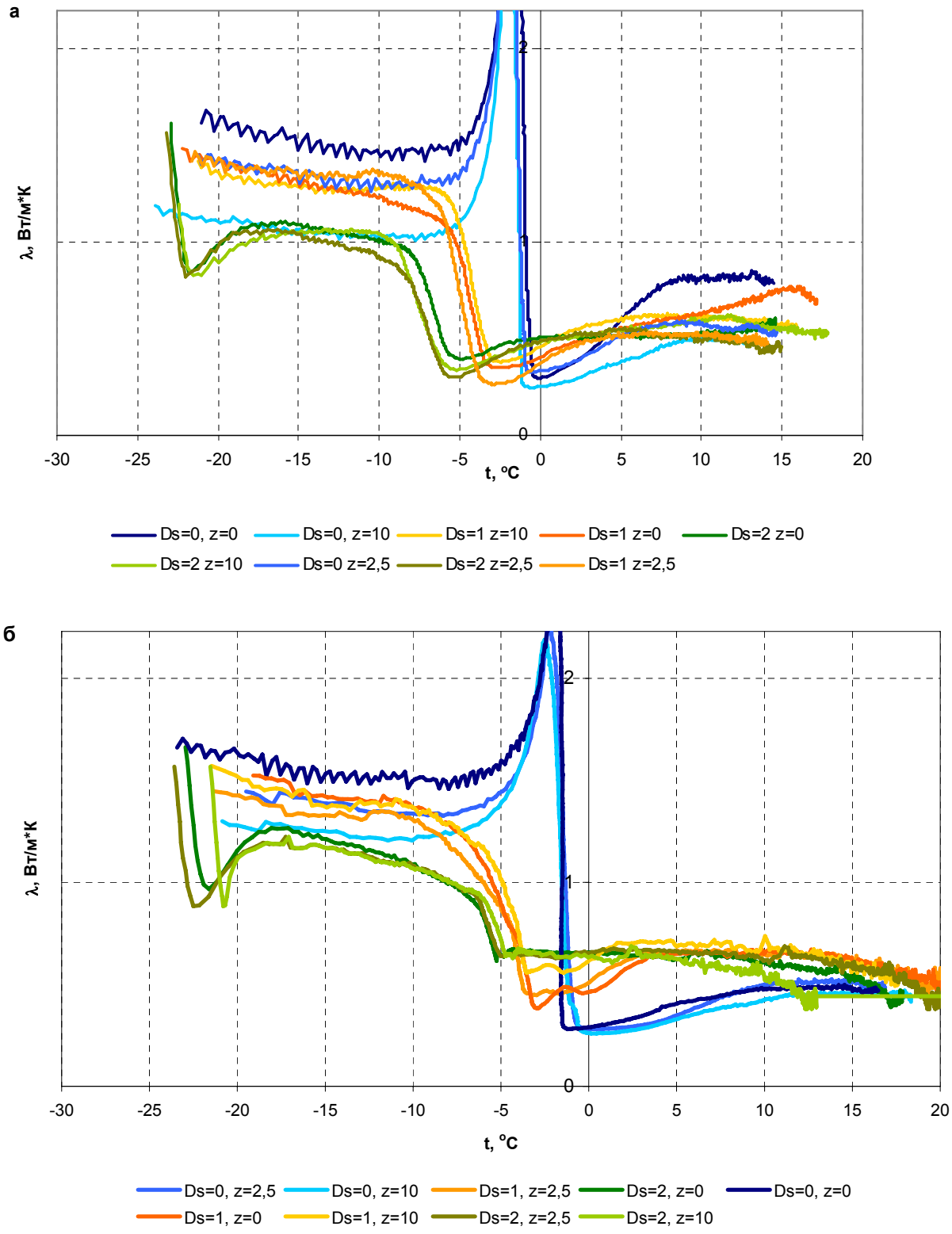


Рис.6. Зависимость коэффициента теплопроводности суглинка (а) и каолинитовой глины (б) от температуры с различными значениями засоления и нефтяного загрязнения

На рис. 6,а приведены экспериментальные данные, полученные для суглинка, на рис. 6,б – для глины. Из рисунков видно, что влияние нефтяного загрязнения в засоленном

грунте практически не сказывается на значениях коэффициента теплопроводности, при чем это касается всего температурного диапазона. У засоленного суглинка выявлено полное совпадение изменения коэффициента теплопроводности с понижением температуры, в том числе и в области второго фазового перехода в диапазоне температур о -23 до -24 ^{o}C, когда происходит образование криогидрата. Таким образом, в легком суглинке добавка нефти не повлияла на кинетику процесса образования криогидрата хлорида натрия. Для глины полного совпадения не выявлено, т.е. кинетика процесса идентична, однако сами значения температур, при которых происходит фазовый переход различны. Это является предметом дальнейших исследований.

Анализ соотношения нефти и воды в исследованных грунтах выявили, что в каждом образце соотношение воды и нефти различно.

Из рис.6 видно, что коэффициент теплопроводности засоленных легкого суглинка и каолинитовой глины практически не меняется при добавлении нефти. Так как влажность образцов одного грунта одинакова, то количество льда в образцах тоже одинаково. Следовательно, можно предположить, что отсутствие снижения коэффициента теплопроводности засоленного грунта при добавлении в него нефти связано с изменениями в жидкой фазе. Поэтому был проведен анализ взаимодействия нефти с поровой жидкостью. В работе Небогиной Н.А [10]. по анализу взаимодействия нефти с дистиллированной водой и пластовой водой, а также влиянию степени обводненности на структурно-механические свойства приведены данные по исследованию вязкости водонефтяных эмульсий в широком диапазоне температур, в том числе и отрицательных. При понижении температуры вязкость эмульсии сильно увеличивается. Причем, если сравнивать эмульсию нефти с дистиллированной водой и нефти с пластовой водой, то данные показывают, что возрастание вязкости с понижением температуры больше в эмульсии нефти с пластовой водой, т.е. с раствором. А кроме того, уделяется большое внимание тому, каково соотношение нефти и воды.

Такое увеличение вязкости по-видимому приводит к существенному увеличению коэффициента теплопроводности эмульсии. И в итоге это препятствует предполагаемому снижению коэффициента теплопроводности засоленного грунта при добавлении в него нефти. Кроме того, при уменьшении соотношения нефти к воде происходит уменьшение соотношения менее теплопроводной с λ=0,11…0,14 Вт/(м·К) и более теплопроводной с λ =0,5…0,6 Вт/(м·К) поровой жидкости, т. е. происходит уменьшение доли низкотеплопроводной нефти в растворе. А это также препятствует предполагаемому снижению коэффициента теплопроводности. Таким образом, влияние засоления и нефтяного загрязнения на теплопроводные свойства грунта неаддитивно.

Выводы

Были выявлены методические особенности работы измерителей ИТС – λС – 10 разных модификаций. Требуется уточнение методики расчета коэффициента теплопроводности в области фазовых переходов для влагонасыщенных грунтов.

Получены зависимости коэффициента теплопроводности грунтов разного гранулометрического состава от температуры, засоления и нефтяного загрязнения и выявлено:

- понижение коэффициента теплопроводности мерзлого грунта до 25% при увеличении нефтяного загрязнения от 0 до 10 %, что обусловлено добавкой низкотеплопроводного компонента и изменениями микроагрегатного состава грунта, а также его микростроения;
- понижение коэффициента теплопроводности для мерзлых грунтов на 30% с увеличением засоления от 0 до 2%, что связано с увеличением количества незамерзшей воды в мерзлом грунте; зафиксированы аномалии коэффициента теплопроводности для грунтов с засолением 2 % при достижении эвтектических температур и концентраций в вымерзающем поровом растворе;

- не получено предполагаемого суммарного снижения коэффициента теплопроводности в результате совместного влияния засоления и нефтяного загрязнения для грунтов разного гранулометрического состава в исследуемом диапазоне влажности. Это, по-видимому, обусловлено повышением коэффициента теплопроводности жидкой фазы, связанного с увеличением ее вязкости, вызванного изменением соотношения нефти и раствора, а, именно, с уменьшением доли низкотеплопроводной нефти в растворе.

Литература:

1. ГОСТ 25100-95
2. Дубиков Г.И., Иванова Н.В. засоленные мерзлые грунты и их распределение на территории СССР// Засоленные мерзлые грунты как основания сооружений. М.:Наука, 1990, с.3-9
3. Ершов Э.Д.Общая геокриология: Учебник.-М. МГУ, 2002.682.
4. Ершов Э.Д., Мотенко Р.Г Комаров И.А Экспериментальное исследование теплофизических свойств и фазового состава влаги засоленных мерзлых грунтов. «Геоэкология», изд-во "Наука", N.3, 1999 с. 232-242.
5. Журавлев И.И., Мотенко Р.Г., Ершов Э.Д. Формирование теплофизических свойств мерзлых дисперсных пород при их загрязнении нефтью и нефтепродуктами // Геоэкология, 2005, №1, с. 50-60.
6. Зыков Ю.Д., Мотенко Р.Г., Анисимова И.В., Журавлев И.И. Влияние нефтяного загрязнения на свойства мерзлых пород. криосфера Земли, т. IX, №3, с.28-35
7. Методы геокриологических исследований /Под. ред. Ершова Э.Д. М., МГУ, 2004. 512 с.
8. Мотенко Р.Г. Теплофизические свойства и фазовый состав влаги мерзлых засоленных дисперсных пород. Дисс.на соискание ученой степени канд.геол.-мин.наук, Москва, 1997
9. Мотенко Р.Г., Кирюхина Т.А., Гераскина Е.В., Натитник И.М., Лазарева Е.В. Оценка влияния нефтяного загрязнения на теплопроводность грунтов на основе результатов комплексных экспериментальных исследований. Материалы международной конференции «Город и геологические опасности». М., ГУ ЦИСН, 2006, с. 109-117.
10. Небогина Н.А. Влияние состава нефти и степени ее обводненности на структурно-механические свойства эмульсий. Дисс.на соискание ученой степени канд.хим.наук, Томск, 2009
11. СНиП 2.02.04-88 Основания и фундаменты на многолетнемерзлых грунтах

УДК 536.2+536.63

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРНОВЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Баранов И. В., Тамбулатова Е. В., Стерликова Д. В.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

Исследования теплофизических свойств керновых образцов горных пород проводились в межфакультетской лаборатории “Инновационные технологии” Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (СПбГУНиПТ) с помощью автоматизированного прибора ИТС-λс-10. Данный прибор предназначается для измерений удельной теплоемкости (c) образцов горных и грунтовых пород как функции температуры в условиях их оттаивания и замерзания, и их теплопроводности (λ) в замороженном и/или размороженном состояниях.

Прибор ИТС-λс-10 имеет настольное исполнение и состоит из двух электрически связанных блоков – тепловой ячейки и электронно-вычислительного контроллера. В комплект прибора входят также две массивных металлических плиты. Одна из плит всегда находится на лабораторном столе, при комнатной температуре, а вторая – в морозильной камере, при температуре минус 20…30 °С.

В приборе реализованы два режима работы – оттаивание и замерзание образцов горных пород. Перед опытом исследуемый образец размещается в обойме, а затем вставляется в тепловую ячейку. После установки температурных датчиков для задания начального температурного уровня тепловая ячейка с образцом устанавливается на термостатирующую плиту, которая имеет соответствующий температурный уровень.

При измерениях в режиме оттаивания тепловая ячейка с исследуемым образцом охлаждается до температуры минус 20…30 °С в морозильной камере. Затем тепловая ячейка размещается на термостатирующей плите, которая имеет комнатную температуру.

При измерениях в режиме замерзания, наоборот, тепловая ячейка, имеющая комнатную температуру, размещается на изотермической плите, которая находится внутри морозильной камеры при температуре минус (20…30) °С. Продолжительность опыта в зависимости от изучаемого материала составляет от 30 до 90 минут.

Для измерений теплофизических характеристик горных пород использовались цилиндрические образцы, отобранные с глубин 38…212 м. Геометрия образцов определялась конструкцией тепловой ячейки и имела следующие параметры: диаметр (29,8±0,01)() мм и высота (44,0±0,01) мм.

Результаты измерений теплофизических характеристик исследуемых керновых образцов горных пород представлены в виде протоколов. В качестве примера в табл. № 1 представлен фрагмент протокола.

Таблица № 1

Образец № 1 h=44,4 мм; d=29,8 мм; M=74,16 г.; ρ=2396 кг/м^3.			
Температура, t_3,°С	Теплопроводность, λ, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, c, Дж/(кг·К)	Примечание
20,1	1,14	827	
5,0	1,10	835	
-0,5	1,07	827	
-10,6	0,998	802	
-20,1	1,00	796	
$\lambda(t)=1,07+5,15\cdot10^{-3}t$; $c(t)=825,0+1,9t$			

УДК 531.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ КАК ФУНКЦИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ЗОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Сергеев С. В.

СПбГУНиПТ, кафедра физики
Россия, Санкт-Петербург

Для удовлетворения постоянно растущих потребностей техногенной среды требуется постоянный поиск новых материалов и технологических процессов. Среди различных свойств материалов особо востребованными являются их теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность). Это обстоятельство в частности приводит к необходимости располагать надежными методами исследования теплофизических характеристик (ТФХ) материалов в широком диапазоне температур. И такие методы существуют. ТФХ являются сложной функцией микро– и макрофизической структуры реальных тел, поэтому основным источником достоверной информации о них является эксперимент.

Проблема измерения ТФХ с погрешностью 3-6% решена в России на базе стандартных методов, использующих регулярный (квазистационарный) режим нагрева плоско – параллельных образцов, или нагрева – охлаждения цилиндрических образцов. Еще в СССР существовал ряд научных школ (г. Минск, г. Новосибирск, г. Москва, г. Ленинград, г. Тамбов) в данной области. Естественно, создано большое количество установок и приборов, реализующих указанные методики, и среди них уже есть такие, которые позволяют проводить комплексные измерения в одном опыте и на одном образце.

Особое место в исследованиях занимают материалы с дисперсной структурой. К ним относится обширная группа влагосодержащих материалов. Влагосодержащими являются все почвенно-грунтовые породы, все объекты растительного и животного происхождения, пищевые продукты, строительные материалы, даже медицинские препараты и многое, многое другое. Благодаря сходству структурных, тепловых и массообменных свойств влагосодержащих материалов, для экспериментального исследования их теплофизических характеристик обычно удается использовать общие методы измерений и близкие по конструкции теплоизмерительные ячейки, практически совпадающие по диапазону рабочих температур и режиму опытов. Наиболее хорошо специфику влагосодержащих материалов учитывают методы, образцы в которых имеют форму цилиндров.

Для исследования равновесных тепловых характеристик большинства влагосодержащих материалов вполне пригодным оказался динамический метод свободного охлаждения и нагрева.

На схеме (рис. 1) в качестве самостоятельных узлов выделены два массивных металлических блока 1, 9, пассивный термостат заполненный водой 8 с комнатной температурой (t_0 = const) 7, 8 и теплоизмерительная ячейка 1–6. Блоки поддерживаются при разных температурах, блок 1 размещается в морозильной камере при температуре tx ≈ – (25…50) °С, а блок 9 находится непосредственно в комнате или в сушильном шкафу, поэтому может иметь температуру tн ≈ (20…80) °С. Собственно тепловая ячейка состоит из металлического стакана 5, внутри которого помимо ампулы 4 с образцом 3 размещается теплоизоляционной прослойка 6, выполняющая функции чувствительного слоя градиентного тепломера, в котором роль лицевой и тыльной металлических пластинок играют ам-

пула 4 и стакан 5. Локальные температурные датчики (термопары или микротермисторы) используются для регистрации температуры ампулы и стакана – $t_a(\tau)$ и $t_c(\tau)$.

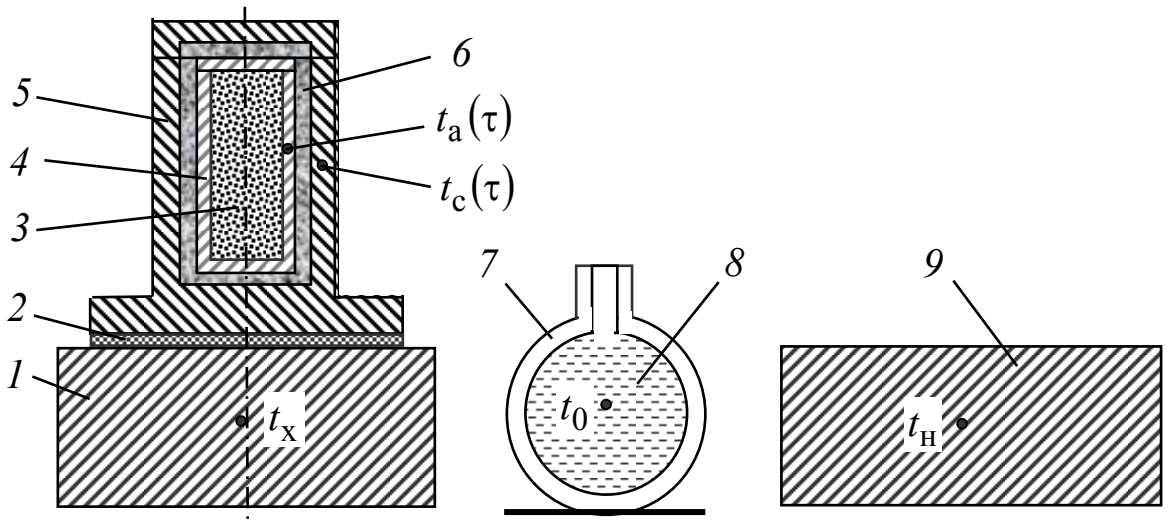


Рис. 1. Тепловая схема метода

Существует методика расчета коэффициентов теплопроводности и объемной теплоемкости, полученная на основе физической модели, использующая в качестве исходных данных дискретные значения температур датчиков внутри образца, а также тепловой поток, проходящий через поверхность образца. Физическая модель динамического метода свободного охлаждения сознательно разработана таким образом, чтобы получить максимально простое математическое описание. В результате рассчитанные коэффициенты образуют кусочно-постоянную функцию времени, причем горизонтальные участки значений коэффициентов определяются временными интервалами опроса датчиков, которые в свою очередь, исходя из физических возможностей контроллера, ограничены минимальной величиной. Указанное обстоятельство позволяет вычислять коэффициенты с удовлетворительной точностью в диапазоне их слабо монотонной функции от температуры. Если брать в рассмотрение влагосодержащие материалы с неизотермическим фазовым переходом, то этот диапазон будет соответствовать однофазным состояниям. Вблизи криоскопической температуры характер температурной зависимости коэффициентов меняется - резко возрастает производная коэффициентов по температуре. В случае веществ с изотермическим фазовым переходом (чистая вода) коэффициенты вовсе терпят разрыв при температуре плавления – затвердевания. Это приводит к большим погрешностям при определении коэффициентов переноса в виде кусочно-постоянных функций в области температуры фазового перехода.

Суть проблемы, рассматриваемой в данной статье, заключается в разработке наиболее оптимального алгоритма расчета коэффициентов переноса, построенного на базе решения обратной задачи теплопроводности, для динамического метода свободного охлаждения. При этом исходными данными будут служить температуры, измеряемые датчиками в двух точках образца.

Аналитические расчетные соотношения динамического метода свободного охлаждения предполагают одномерное температурное поле внутри образца. Это приводит к необходимости использования специальных поправочных членов, которые учитывают искажение температурного поля, вносимое торцевым теплообменом цилиндрического образца. Датчики температуры вносят основную составляющую в погрешность определения ТФХ в силу особенностей своего функционирования. В связи с этим представляет интерес задача численного моделирования идентификации коэффициентов переноса с возмущенными входными данными в условиях двумерной теплопроводности.

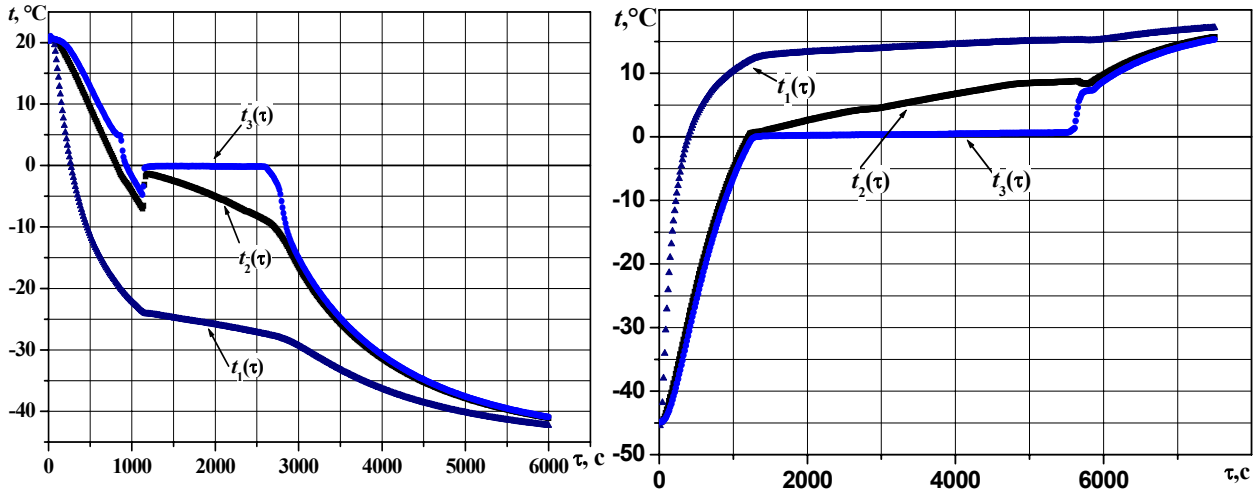


Рис. 2. Температуры датчиков измеряемые в процессе эксперимента.
Слева – режим охлаждения, справа – режим нагрева

Приводится описание алгоритмической части функциональной идентификации коэффициентов теплопроводности и теплоемкости двумерного нелинейного параболического уравнения. Представлены результаты построенного метода для восстановления некоторых модельных и реальных коэффициентов переноса. Рассмотрено влияние возмущения входных данных на устойчивость численного алгоритма, реализующего описанный подход.

1. Постановка задачи

В области $\Omega = \{(r, h, T): 0 \le r \le R, 0 \le h \le H, 0 \le \tau \le \tau_m\}$ рассмотрим двумерное нелинейное уравнение теплопроводности:

$$C(\tau)\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda r\left(\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial T}{\partial h}\right)\right) + \frac{\partial}{\partial h}\left(\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial T}{\partial h}\right)\right) \quad (1)$$

С начальными:

$$T(r, h, 0) = T_0 \quad (2)$$

И граничными условиями:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0} = 0\ , \quad \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = q_0(\tau), \quad \left.\frac{\partial T}{\partial h}\right|_{h=0} = q_0(\tau)\ , \quad \left.\frac{\partial T}{\partial h}\right|_{h=H} = 0 \quad (3)$$

В виде (1) - (3) формулируется прямая задача для нахождения температурного поля $T(r, h, \tau)$. Методы решения прямой задачи как аналитические, так и численные хорошо развиты.

Рассмотрим задачу, в которой помимо $T(r, h, \tau)$ неизвестными являются коэффициенты $\lambda(T)$ и $C(T)$. Решение такой задачи находится из условия (1) – (3) и дополнительных условий:

$$T(0, h_*, \tau) = f_1(\tau), \ T(R, h_*, \tau) = f_2(\tau) \quad (4)$$

где $(0, h_*)$ и (R, h_*) – фиксированные точки, в которых измеряется температура.

Методической основой, обеспечивающей разрешимость этой задачи, служат известные результаты Музылева Н. В., Клибанова М. В., Алифанова О. М. и других авторов, из которых следует существование и единственность решения задачи (1) – (4).

Как уже отмечалось, обратные задачи теплопроводности чувствительны к погрешностям измерения температуры. В связи с этим при разработке метода важное значение имеет его устойчивость к погрешностям измерений. При численном исследовании устойчивости задачи (1) – (4) по входным данным, будем полагать, что основным источником погрешности являются измерения температуры в точках $(0, h_*)$ и (R, h_*), а остальные параметры обратной задачи известны точно. Погрешность измерения температуры рассматривается как случайная величина и удовлетворяет ряду предположений.

2. Вычислительный алгоритм

Идентификация коэффициентов $\lambda(T)\, u\, C(T)$, основанная на методе сопряженных градиентов, представляет собой итерационный процесс минимизации целевого функционала:

$$I = \int_0^{\tau_m} \left[\left(T(0,\tau) - f_1(\tau)\right)^2 + \left(T(R,\tau) - f_2(\tau)\right)^2 \right] d\tau \tag{5}$$

Функции $\lambda(T)$ и $C(T)$, обеспечивающие минимум функционалу (5), и будут искомыми зависимостями ТФХ исследуемого материала от температуры. Конечномерное представление определяемых функций

$$\lambda(T) = \lambda(\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_N), \quad C(T) = C(C_1, C_2, \ldots C_M) \tag{6}$$

Позволяет свести задачу к отысканию минимума функции $S(\lambda_1, \ldots \lambda_N, C_{1,\ldots} C_M)$ относительно конечного числа переменных – параметров принятого представления.

Форму конечномерного представления желательно выбирать в соответствии с априорными сведениями о поведении разыскиваемых функций. Приближенно – аналитический метод обработки экспериментальных данных может дать вид искомых функций, однако в общем случае такие сведения отсутствуют и поэтому необходимо, чтобы выбранная форма обеспечивала хорошую аппроксимацию функции при произвольном законе ее изменения. Этому условию удовлетворяет табличное представление функции с определением ее значений между узлами интерполяции.

Для решения нелинейной задачи (1) – (4) выбрана неявная четырехточечная разностная схема для квазилинейного уравнения и метод простой итерации для решения система разностных уравнений перехода на следующий временной слой. На фиксированном шаге метода простой итерации образуется системы линейных алгебраических уравнений, которая решается методом прогонки.

Минимизация функционала (5) осуществляется методом сопряженных градиентов, преимущества которого для задач данного типа изложены в [2].

Для вычисления градиента функционала (5) выбран предложенный в [2] метод нахождения градиента подобных функционалов для линейных задач теплопроводности, который в данном случае распространен на нелинейную задачу. Это приводит к следующей сопряженной задаче:

$$C(T)\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} = -\left(\sum_{k=0}^{m} \lambda_k B_k(T) \right) \left(\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \psi_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial h^2} \right)$$

$$R_i \le r \le R_{i+1} \qquad 0 \le \tau \le \tau_m \qquad i = 1, 2, \ldots \qquad \psi(r, h, \tau_m) = 0$$
$$\left.\frac{\partial \psi}{\partial r}\right|_{r=0} = -\frac{2}{\lambda}\left(T(0,\tau) - f_1(\tau)\right) \qquad \left.\frac{\partial \psi}{\partial r}\right|_{r=R} = -\frac{2}{\lambda}\left(T(R,\tau) - f2(\tau)\right) \tag{7}$$

Задача (7) может быть решена методом прогонки. Компоненты градиента определяются через решение сопряженной задачи следующими выражениями:

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda_k} = \int_0^{\tau_m} \left[\psi(0,\tau) B_k(T) \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0} - \psi(R,\tau) B_k(T) \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} \right] d\tau + \tag{8}$$
$$+ \int_0^{R} \int_0^{\tau_m} \psi(r,\tau) \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} B_k(T) + \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)^2 \frac{dB_k(T)}{dT} \right) dx d\tau$$

$$\frac{\partial I}{\partial C_k} = -\int_0^{R} \int_0^{\tau_m} \psi(r,\tau) \frac{\partial T}{\partial \tau} B_k(T) dx d\tau$$

Таким образом, определение градиента функционала квадратичной невязки (5) сводится к решению системы разностных уравнений прямой задачи, решению сопряженной задачи и вычислению компонент градиента по формулам (8). При этом время расчета увеличивается не более чем в 3 раза по сравнению с решением прямой задачи.

На рис.3 показаны результаты восстановления функции $C(T)$ по данным о температуре в двух точках образца.

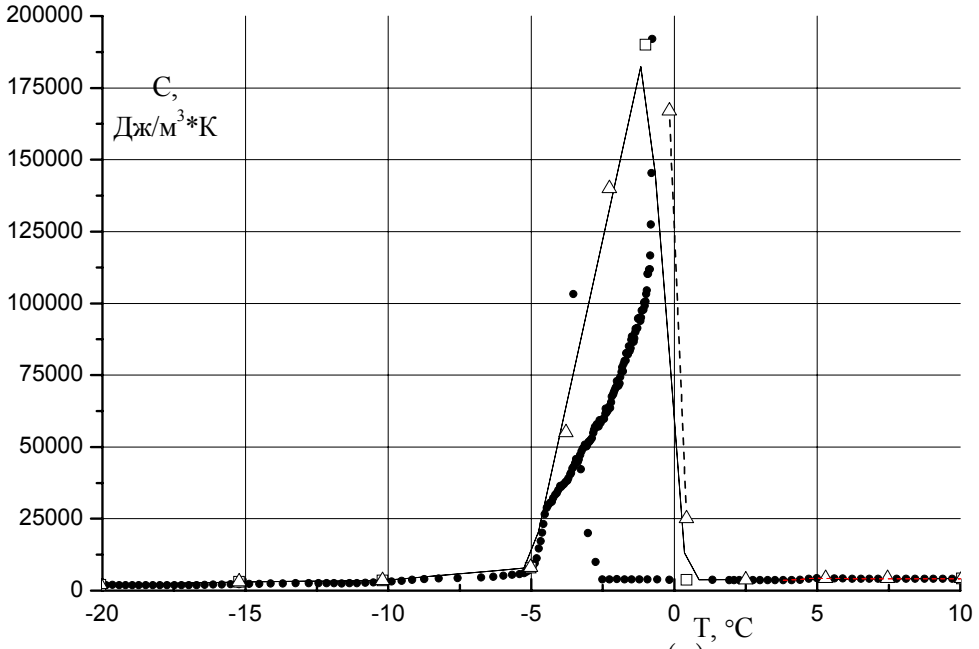


Рис. 3. Восстановление зависимости $C(T)$ для воды.

Кружок – приближенно аналитический расчет, квадрат – результат расчета при N=7, треугольник – результат при N=15

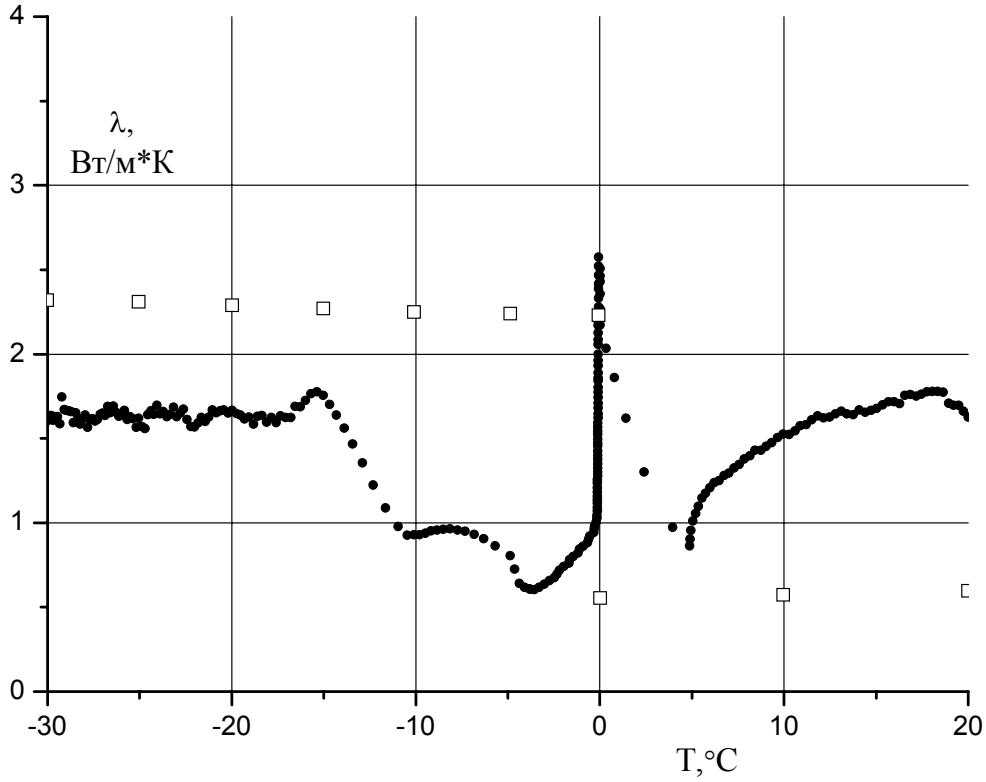


Рис. 4 Восстановление зависимости $\lambda(T)$ для воды.
Кружок – приближенный аналитический расчет, квадрат – результат расчета при N=7

Для моделирования возмущений входных температур был использован белый гауссовский шум см. рис. 5. Этот вид шума характеризуется равномерной спектральной плотностью, нормальным распределением значения амплитуды, нулывым математическим ожиданием и единичной дисперсией.

$$\varphi(t_j) = y(t_j) + \varepsilon_j \tag{9}$$

где $\varepsilon_j = \varepsilon_0 \theta_j, \ \varepsilon_0 = \alpha \cdot \max\limits_{0 \le j \le j_0} \tilde{T}(t_j)$

Полученные данные идентификации коэффициентов в условиях слабого шума вполне удовлетворительны для α=0,01.

При увеличении амплитуды возмущений до α=0,15 решение качественно отражает особенности модельных коэффициентов, хотя значительно возрастают осцилляции и количественно решение хуже.

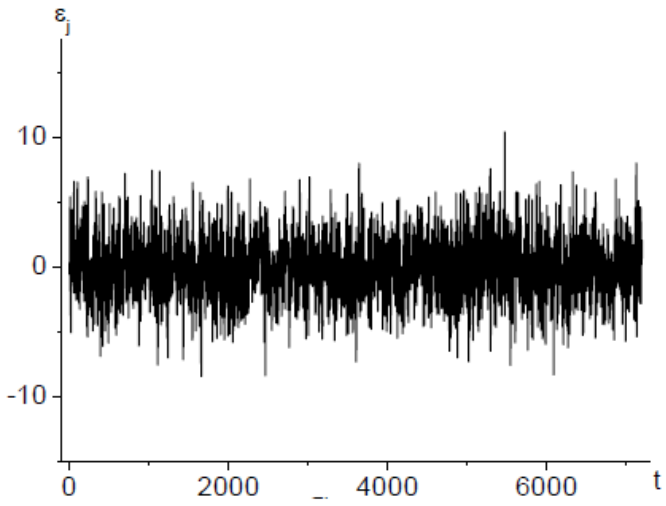


Рис. 5. Реализация случайных возмущений, распределенных по нормальному закону.

3. Заключение

Метод функциональной идентификации коэффициентов переноса достаточно эффективен как в условиях точных, так и зашумленных входных данных. Численный алгоритм, реализующий метод идентификации, устойчив относительно действия на входные данные аддитивного белого гауссовского шума достаточно широкого диапазона. Предлагаемый алгоритм позволяет также восстанавливать коэффициенты теплоемкости и теплопроводности с разрывными производными по температуре в произвольных, заранее неизвестных точках, что представляется особо важным при определении коэффициентов в задачах с фазовыми переходами.

Список литературы

1. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.-285с.
2. Алифанов О. М. Экстремальные методы решения некорректных задач – М.: Наука 1988.-288 с.
3. Артюхин Е. А. Восстановление коэффициента теплопроводности из решения нелинейной обратной задачи – ИФЖ. 1981.- Т.41, №4 С. 587-592.
4. Функциональная идентификация градиентными методами нелинейного коэффициента теплопроводности. Численное моделирование. В. Т. Борухов ИФЖ-2005 Т, 78. №4 – С. 703-709.
5. Полянин А. Д. Методы решения нелинейных уравнений математической физики А. Д. Полянин, В. Ф. Зайцев, - М.: Физматлит, 2005. – 256 с.
6. Федотов А. М. Некорректные задачи со случайными ошибками данных – Новосибирск: Наука, 1992. – 279 с.
7. Численные методы решения некорректных задач – М.: Наука 1990. – 229 с.

УДК 621.564.3

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООТДАЧИ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ

Бараненко А. В, Кириллов В. В, Сивачёв А. Е., Соколов П. Д.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

При выборе промежуточного хладоносителя (ХН) для систем косвенного охлаждения проектировщики практически всегда берут в расчёт только справочные данные о теплофизических свойствах и параметрах безопасности, составленные исключительно для новых хладоносителей в предположении, что они будут использоваться только в новых вторичных контурах холодильного оборудования. Но при долгосрочном использовании ХН (более 5 лет), его физико-химические, теплофизические и эксплуатационные свойства ухудшаются. Поэтому при подборе хладоносителя для вторичного контура охлаждения необходимо учитывать изменения рабочих параметров в теплообменных аппаратах. В частности, плотности (ρ), вязкости (μ), температуры замерзания ($t_з$), теплопроводность (λ).

Одним из важных технико-эксплуатационных параметров ХН является коэффициент теплоотдачи α (Вт/м^2·К), повышение которого приводит к интенсификации теплообмена, что позволит повысить экономическую и энергетическую эффективность теплообменных аппаратов или уменьшить их размеры и снизить металлоёмкость и стоимость.

Анализ литературных и экспериментальных данных свидетельствует, что применительно к заданному составу хладоносителя при различных отрицательных температурах влияние каждого параметра неодинаково. Поэтому представляется целесообразным выявить влияние каждого из них на коэффициент α для выбора ХН, использование которого энергетически наиболее выгодно.

С этой целью были изучены свойства электролитных водно–пропиленгликолевых (ВПГ) хладоносителей при различных температурах. Поочерёдно изменяя один из теплофизических параметров, при постоянных значениях остальных параметров, были получены значения коэффициента теплоотдачи. Значения α для различных температур были рассчитаны для ВПГЭ(KJ) хладоносителя, теплофизические параметры которого: ρ=1250 кг/м^3, $Cp = 2637$ Дж/(кг·К), $\lambda = 0{,}272$ Вт/(м·К), $\mu = 18{,}4$ мПа·с.

Таблица 1

Влияние различных параметров на коэффициент теплоотдачи (α)

Массовая доля ξ ВПГ,% с электролитом KJ	Температура замерзания $t_з$, ^{0}C	Коэффициент теплоотдачи α, Дж·с.	начения α при изменённых теплофизических параметров		
			при уменьшении μ на 10 %	при увеличении C_p на 10 %	при увеличении λ на 10 %
30 %	+10	177,365	188,267	184,415	184,785
	0	151,579	161,041	157,604	146,932
	-10	125,125	133,110	130,099	130,359

	-15	113,479	120,851	117,991	118,227
40 %	+10	136,301	143,910	141,719	142,003
	0	111,228	118,421	115,650	116,899
	-10	93,303	100,597	97,012	98,347
	-15	83,251	89,701	86,561	87,142
	-20	72,555	78,693	75,439	76,127

Как видно из таблицы, наибольшее влияние на увеличение коэффициента α оказывает μ. В целом, при уменьшении вязкости на 10 % и сохранении неизменными C_p, λ, значения коэффициента теплоотдачи увеличились в основном на 7 %. При прочих равных значениях физико-химических параметров, чем ниже значения вязкости, тем выше значения α. Поэтому теплопередающие свойства хладоносителя в большей степени зависят от вязкости по сравнению с теплоёмкостью и теплопроводностью.

Основное достоинство ХН – возможность его использования в широком диапазоне низких температур. Известно, что вязкость жидких хладоносителей с понижением температуры увеличивается. И для большинства ХН, в частности, на водно-пропиленгликолевой основе, имеет место резкое увеличение вязкости при понижении температуры.

Таблица 2

Зависимость динамической вязкости (μ) от температуры (t) в хладоносителе на водно-пропиленгликолевой основе с массовой долей пропиленгликоля 40%

Температура t, ^{0}C	Динамическая вязкость μ, мПа*с
20	3,93
15	4,6
10	6,7
0	12
-10	19,7
-15	23

Из табл. 2 видно, что при понижении температуры вязкость ВПГХН сильно увеличивается. Поэтому, чтобы предотвратить такое повышение вязкости, желательно выбирать ВПГЭ ХН с низкой температурой замерзания (ниже $-25^0 C$), вязкость которого лишь незначительно увеличивается при понижении температуры. Данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость динамической вязкости (μ) от температуры (t) в хладоносителе на водно-пропиленгликолевой основе с массовой долей пропиленгликоля 40%, содержащей электролит – KJ

Температура t, ^{0}C	Динамическая вязкость μ, мПа·с
20	2,18
15	3,23
10	4,69
0	7,36
-10	10,6
-15	14,8
-20	18,4

Из таблицы 3 видно, что с увеличением концентрации KJ в ВПГ растворителе (20,30 и 40 %) наблюдается менее резкое увеличение вязкости при понижении температуры.

Таким образом, разработка и создание ХН с невысокими значениями вязкости при низких температурах энергетически и экономически более выгодно, поскольку именно вязкость является, как было показано выше, тем параметром, который главным образом, и определяет коэффициент теплоотдачи по сравнению с другими параметрами.

УДК 621.564.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ХЛАДОНОСИТЕЛЯ

Бараненко А. В., Кириллов В. В., Сивачёв А. Е., Соколов П. Д.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

В течение последних лет в СПбГУНиПТ ведутся исследования по разработке водно-пропиленгликолевых электролитных (ВПГЭ) хладоносителей (ХН), которые превосходят водно-пропиленгликолевые безэлектролитные ХН по целому ряду свойств, в частности, они имеют меньшую вязкость и более низкие температуры замерзания [2,3].

Температура замерзания ($t_з$) предопределяет область использования хладоносителей для создания конкретных рабочих температур с фиксированными электролитом и органическим компонентом. Для выбора хладоносителя, оптимизации его свойств в соответствии с предъявляемыми к нему требованиями нужно осуществить несколько сотен измерений температуры замерзания, поскольку необходимо варьировать природу электролита, его концентрацию, массовую долю пропиленгликоля (ПГ) в смешанном растворителе.

Цель исследования - разработать расчётный способ определения температуры замерзания, позволяющий значительно уменьшить объём эксперимента. Объектом изучения являются водно-пропиленгликолевые растворы электролитов. В качестве электролитов использовали $NaCl, KJ, KBr$ и др. Для определения $t_з$ существуют различные методы.

Одним из таких методов является термографический с построением графиков зависимости температуры от времени (см. рис.1).

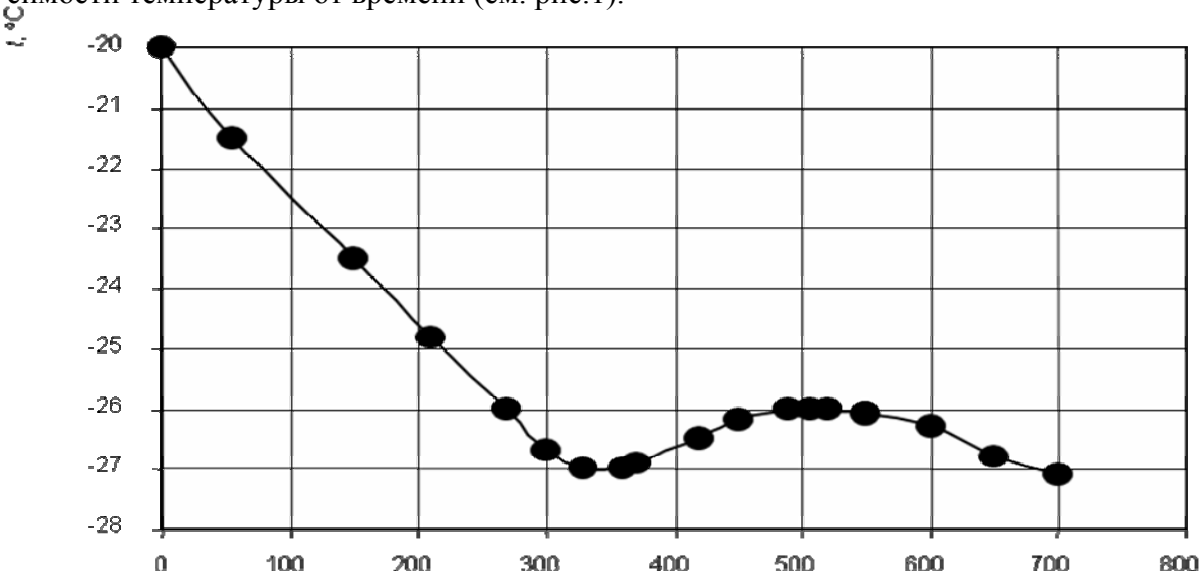


Рис.1. Термограмма для определения температуры замерзания.

Метод трудоёмкий и требует большой аналитической работы по фиксации $t_з$. С учётом большого количества исследуемых систем, следует признать, что этот метод требует больших временных затрат.

Температуру замерзания можно определить по графику зависимости $C_{эфф}$ от t, однако такого рода исследования проводятся, главным образом, для измерения теплофизических и структурных параметров объектов в процессе изменения температуры.

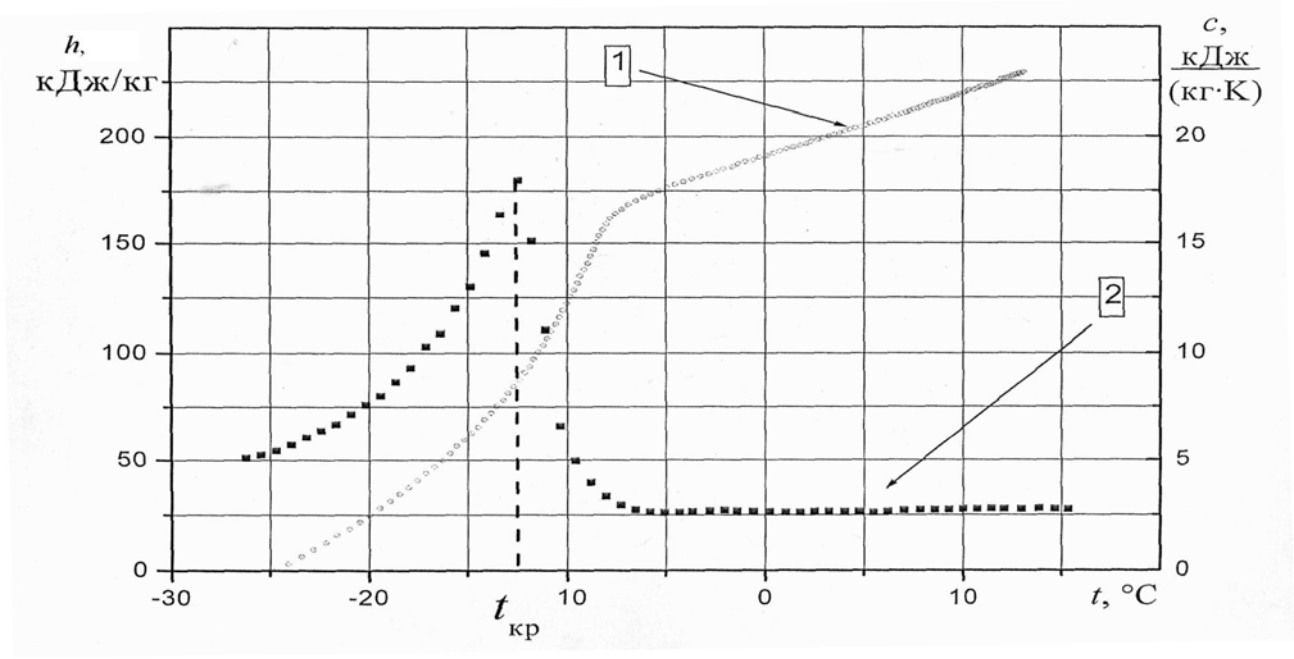


Рис.2. Температуры зависимости удельной энтальпии (1) и эффективной теплоёмкости (2) водного раствора $CaCl_2$.

Качественная характеристика процессов, происходящих в растворах сильных электролитов, состоит в том, что при ассоциации ионов и сольватации уменьшается общее число частиц, в том числе и молекул растворителя. Концентрация, точнее активность, растворителя уменьшается и, в соответствии с законом Рауля, снижается давление пара над раствором. Уменьшение давления пара приводит к понижению температуры замерзания раствора, а значит, к увеличению $\Delta t_з$.

Из этого следует, что большему значению $\Delta t_з$ (достижению более низкой температуры кристаллизации раствора) способствует слабо выраженная ассоциация ионов и высокие числа сольватации. Константа ионной ассоциации ($К_А$) может быть рассчитана, исходя из степени диссоциации электролита и среднеионного коэффициента активности, который составляет около 0,80. Степень диссоциации определяется из экспериментальных данных по электропроводности растворов. Числа сольватации ионов n_s можно рассчитать зная кристаллографические радиусы (приводятся в таблицах) и радиусы сольватированных ионов (определяются посредством измерения их подвижности при бесконечном разбавлении раствора).

Зная факторы, определяющие величины $K_А$ и n_S, можно целенаправленно выбрать электролит, присутствие которого обусловит возможно более низкую температуру кристаллизации трехкомпонентного раствора.

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с $t_з$ растворителя определяется по формуле: $\Delta t_{зам} = ik_{кр}C_m$, где i - изотонический коэффициент. Коэффициент i зависит от степени диссоциации (α) и числа ионов, на которые распадается электролит: $i = \alpha(n-1)+1$, в которой n - число ионов, а α - степень диссоциации электролита. Криоскопические постоянные индивидуальных растворителей, как правило, известны и приводятся в справочной литературе [1]. Данные о значении $k_{кр}$ смешанных растворителей в литературе отсутствуют. Поэтому мы стремились восполнить этот пробел, учитывая

значимость этого параметра. Криоскопическая постоянная позволяет вычислить температуру замерзания любых электролитных растворов на основе смешанных растворителей без проведения многочисленных измерений. Данная постоянная вычисляется по формуле $k_{кр} = \frac{R \times T^2 \times M_p}{1000 \times Q_{ф.п.}}$, где $Q_{ф.п.}$ – теплота фазового перехода, которая может быть получена из графика зависимости удельной энтальпии от температуры (рис. 2, кривая 2), а M_p – молярная масса растворителя.

Вывод: представлен расчётно-опытный способ определения $k_{кр}$ смешанных водно-пропиленгликолевых растворителей, основанный на использовании формул, связывающих пониженные температуры замерзания растворов от их физико-химических параметров, и на экспериментальном определении теплоты фазового перехода водно-пропиленгликолевого растворителя.

Литература

1. Под ред. Симановой С.А. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Том 4. // НПО «Профессонал». - СПб, 2007. - С. 630-634.
2. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов. // Холодильная техника. – 2007, №3. – С. 38 – 41.
3. Кириллов В.В. Теплофизические свойства и коррозионная активность хладоносителей на основе электролит-содержащих водно-пропиленгликолевых ратсворов. // Холодильная техника. – 2006, № 12. – С. 27 – 30.

УДК 621.564.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Бараненко А. В., Кириллов В. В., Сивачёв А. Е.

СПбГУНиПТ
Россия, Санкт-Петербург

Криоскопическая постоянная растворителя ($K_{кр}$) во многом определяет температуру замерзания ($t_з$) – важную характеристику хладоносителя (ХН). Для электролитов, распадающихся на три и более ионов, теоретические значения понижения температуры замерзания ($\Delta t_з$) меньше опытных, а для электролитов типа 1-1, являющихся в конкретном растворителе электролитами средней силы (степень диссоциации α 20-60 %), практически совпадают с экспериментальными данными.

Разработанные в СПбГУНиПТ водно-пропиленгликолевые электролититные хладоносители содержат электролит, степень диссоциации которого в водно-пропиленгликолевом растворителе не превышает 60-65 %. Поэтому представляется важным определить $K_{кр}$ с тем, чтобы по известной формуле вычислить $\Delta t_з$, а значит, зная температуру замерзания растворителя, определить $t_з$. В этом случае отпадает необходимость проводить большое число трудоёмких опытов по определению температуры замерзания хладоносителя.

Криоскопическую постоянную вычисляли по формуле:

$$K_{кр} = \frac{R(T_к^0)^2 M}{1000 Д H_{пл}},$$

где R – газовая постоянная; $T_к^0$ – температура замерзания растворителя, К; M – молярная масса растворителя; $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления растворителя, Дж/моль. Теплоту фазового перехода $\Delta H_{пл}$ определяли с помощью автоматизированного микрокалориметра свободного нагрева (охлаждения) по зависимости удельной энтальпии от температуры. Полученные значения $K_{кр}$ для растворителей с различным массовым содержанием пропиленгликоля позволили вычислить температуры замерзания растворов ХН, содержащих электролиты KI и NaCl. Как показали исследования, вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными (относительная погрешность не превышала 8 %).

УДК 532.133:536.71

СВОЙСТВА СМЕСИ СИНТЕТИЧЕСКОГО СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 220 И ХЛАДАГЕНТА R407C

Лапардин Н. И., Геллер В. З.

Одесская национальная академия пищевых технологий
Украина, г. Одесса

Настоящая работа является продолжением исследований хладагентов серии R400 и их растворов с маслами, выполненных нами ранее [1-3]. Холодильный агент R407C рекомендуется использовать в средне- и низкотемпературном торговом холодильном оборудовании в полугерметичных и негерметичных поршневых компрессорах, а также на транспорте для охлаждения или кондиционирования воздуха. R407C как альтернатива хладагента R22, является озонобезопасным, свободным от хлора, относится к группе гидрофторуглеродов, и представляет собой зеотропную смесь R32/R125/R134a с массовыми долями 23/25/52%. Растворимость и особенно вязкость смесей смазочных масел, в том числе синтетических полиолэфирных, с чистыми хладагентами и смесями хладагентов чрезвычайно важны при проектировании холодильных компрессоров. Поэтому, настоящая работа посвящена измерениям давления кипения и кинематической вязкости смесей R407C с полиолэфирными смазочными маслами ISO 15 и ISO 220.

Экспериментальные данные о равновесии жидкость-пар были получены при использовании ячеек постоянного объема, которые размещались в термостате. Давление измерялось при помощи цифрового преобразователя давления. Смазочное масло и хладагент заправлялись в ячейку в таком количестве, чтобы обеспечить условие минимальности объёма пара в верхней её части. Расчет массы паров хладагента в ячейке проводился по уравнению состояния R407C, представленному в базе данных REFPROP [4].

Экспериментальное исследование вязкости проводилось методом капилляра, как наиболее надежным и точным методом измерения. Диаметр капилляра выбирался в соответствии с диапазоном исследуемых параметров. Погрешность измерений вязкости не превышала ± 1.8%. В более ранних работах приводятся методики проведения опытов, а также подробное описание экспериментальных установок для измерения равновесия жидкость-пар и вязкости [5…7].

Для проведения опытов использовались полиолэфирные смазочные масла ISO 15 и ISO 220 производства компании Lubrizol (США). Давление кипения и вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 15 были измерены в области температур от 253 до 373 К при давлениях от 0.09 до 5 МПа и массовой доли масла от 50% до 90%, включая вязкость чистого масла ISO 15, а для смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 измерения проведены в диапазоне температур от 233 до 373 К при давлениях до 6 МПа и массовой доли масла от 30 % до 90 %.

Данные о давлении кипения и кинематической вязкости, приведенные к круглым значениям массовой доли масла x, при различных значениях температуры T для смеси R407C со смазочным маслом ISO 15 представлены в табл. 1 и 2, а для смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 в табл. 3 и 4.

На рис. 1 и рис. 2 показаны температурные зависимости давления кипения для смеси R407C/ISO 15 и R407C/ISO 220. Для этих же систем представлена температурная зависимость вязкости при x = const, а привлечение результатов исследования давления кипения смеси хладона со смазочным маслом, позволило получить изобары, приведенные на рис. 3 и рис. 4.

Таблица 1. Давления кипения смеси R407C/ISO 15

T, K	P, МПа				
	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9
253.15	0.251	0.222	0.191	0.144	0.090
273.15	0.505	0.467	0.407	0.310	0.183
293.15	0.901	0.832	0.725	0.551	0.306
313.15	1.535	1.416	1.210	0.901	0.502
333.15	2.404	2.212	1.898	1.398	0.775
353.15	3.588	3.286	2.794	2.026	1.130
373.15	5.048	4.660	3.916	2.820	1.542

Таблица 2. Коэффициент кинематической вязкости смеси R407C/ISO 15

T, K	v, 10^{-6} м^2/с					
	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=1.0
253.15	2.16	4.99	13.1	39.2	131	501
273.15	1.53	3.08	6.70	15.4	39.1	107
293.15	1.11	2.00	3.81	7.44	15.8	35.5
313.15	0.789	1.34	2.24	4.03	7.43	14.4
333.15	0.650	1.03	1.66	2.77	4.72	8.22
353.15	0.521	0.785	1.24	1.95	3.25	5.28
373.15	0.431	0.634	1.00	1.54	2.42	3.81

Таблица 3. Давления кипения смеси R407C/ISO 220

T, K	P, МПа				
	x=0.3	x=0.5	x=0.7	x=0.8	x=0.9
233.15	-	0.118	0.105	0.083	0.047
253.15	0.279	0.271	0.238	0.185	0.107
273.15	0.560	0.543	0.471	0.369	0.210
293.15	1.018	0.983	0.839	0.657	0.373
313.15	1.710	1.640	1.378	1.078	0.611
333.15	2.699	2.572	2.127	1.663	0.939
353.15	4.055	3.843	3.126	2.442	1.375
373.15	5.820	5.478	4.380	3.421	1.919

Таблица 4. Коэффициент кинематической вязкости смеси R407C/ISO 220

T, K	v, 10^{-6} м^2/с				
	x=0.3	x=0.5	x=0.7	x=0.8	x=0.9
233.15	6.64	131	4900	38800	346000
253.15	2.72	29	502	2510	14300
273.15	1.66	11.4	110	385	1470
293.15	1.06	5.37	34.6	96.4	282
313.15	0.75	3.28	16.2	37.8	92.3
333.15	0.545	2.04	8.28	17.7	37.8
353.15	0.399	1.36	4.85	9.48	18.5
373.15	0.305	0.941	2.97	5.55	10.4

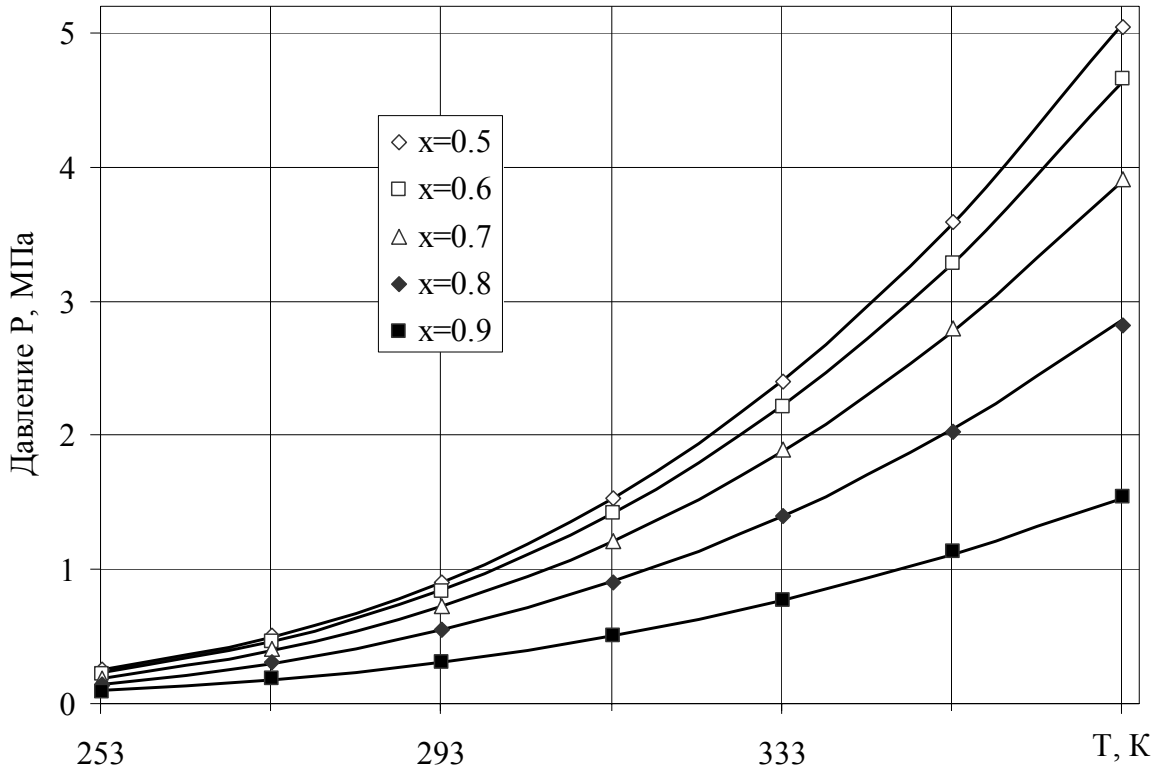


Рисунок 1. Давления кипения смеси R407C со смазочным маслом ISO 15

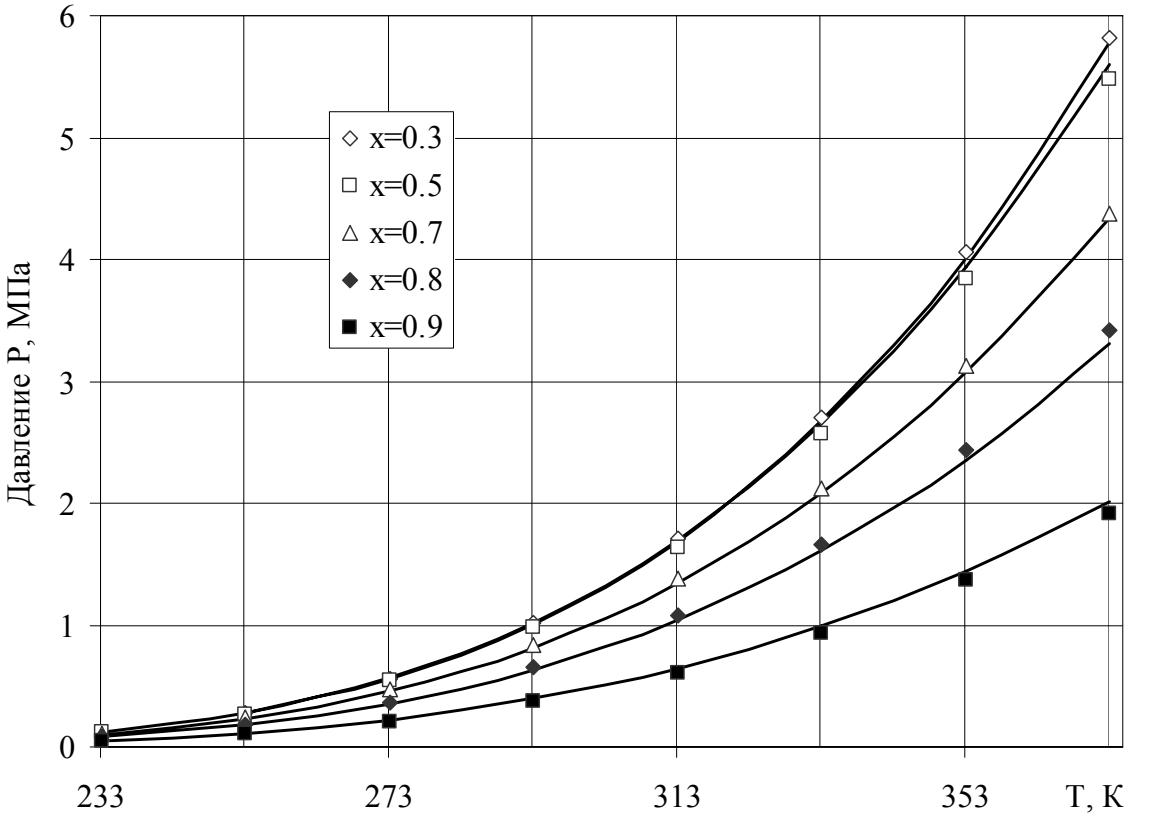


Рисунок 2. Давления кипения смеси R407C со смазочным маслом ISO 220

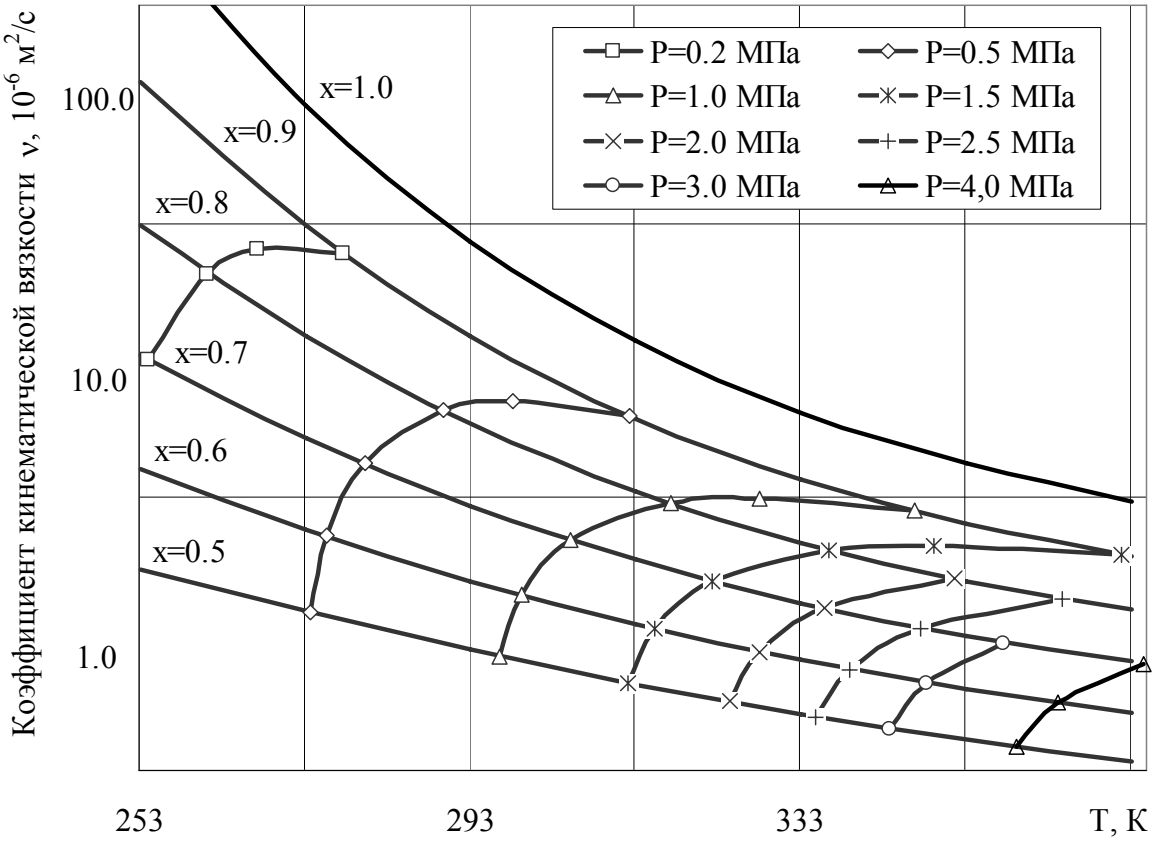


Рисунок 3. Вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 15

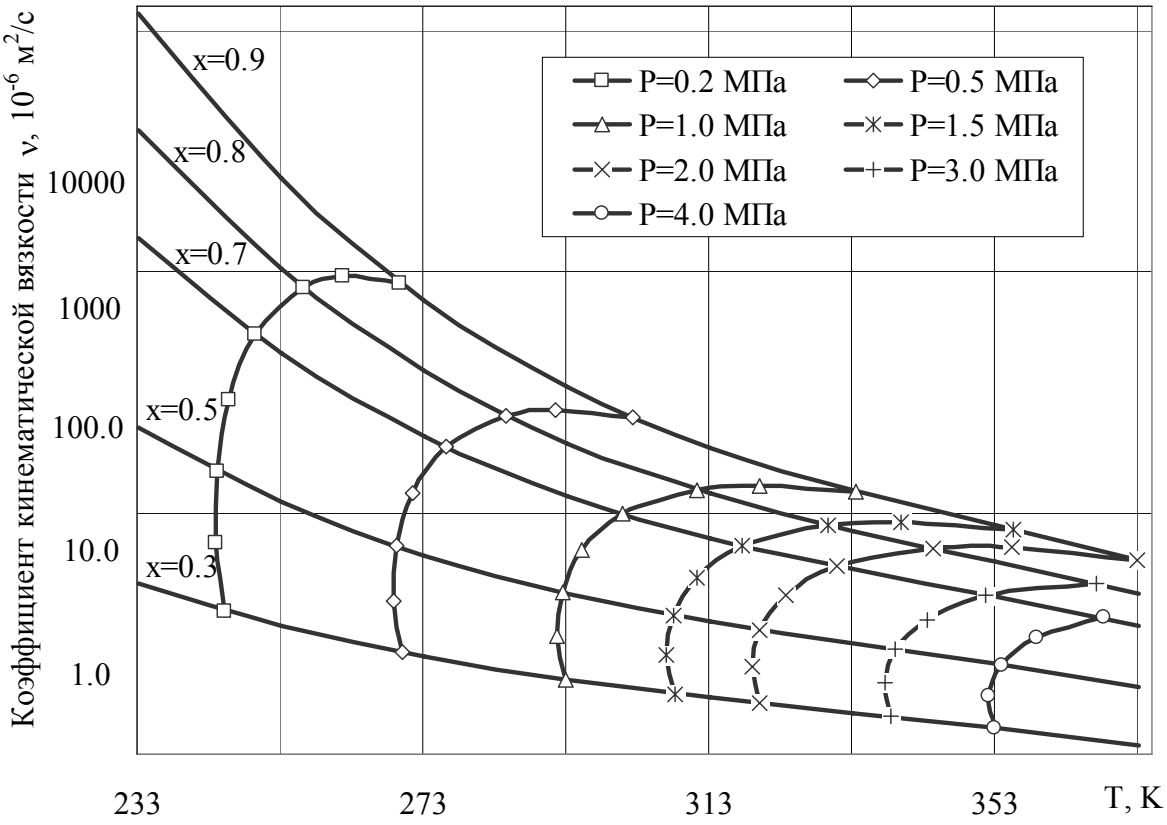


Рисунок 4. Вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 220

Приведенные ниже уравнения позволяют для смеси хладона со смазочным маслом определить давление кипения и вязкость. Они были получены аппроксимацией наших экспериментальных данных в указанных пределах интервала температур и диапазона массовой концентрации масла:

$$P = \sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{2} a_{ij}\cdot(t/100)^i\cdot x^j \quad (1),$$

$$\log\nu \ = \sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{2} c_{ij}\cdot(t/100)^i\cdot x^j \quad (2),$$

где P – давление кипения в МПа; t – температура в °С; x - массовая доля масла; ν – коэффициент кинематической вязкости. 10^{-6} м^2/с. Коэффициенты a_{ij} и c_{ij} уравнений (1) и (2) приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси R407C/ISO 15

	значения a_{ij} при i. равном				значения c_{ij} при i. равном			
j	0	1	2	3	0	1	2	3
0	0.1703	0.1596	2.8457	-0.5040	-0.7955	-0.4881	0.4282	-0.3331
1	1.4405	5.9379	0.1211	4.8750	1.0803	1.3978	-2.6340	1.6699
2	-1.5957	-6.1311	-2.7742	-4.6627	1.7495	-3.7937	4.2684	-1.9662

Таблица 6. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси R407C/ISO 220

	значения a_{ij} при i. равном				значения c_{ij} при i. равном			
j	0	1	2	3	0	1	2	3
0	0.3029	1.0101	1.3913	1.3396	-0.7855	-0.4444	0.0066	0.0229
1	1.2897	3.9690	4.2869	2.6549	2.7741	-1.1990	2.0186	-1.4345
2	-1.5323	-4.7961	-5.5053	-1.5810	1.7910	-3.3646	2.1993	-0.3062

Для смеси R407C/ISO 15 экспериментальные данные по давлению кипения были аппроксимированы уравнением (1) со среднеквадратичной погрешностью 1,8 %. при максимальном отклонении -4.8%. Температурную и концентрационную зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси R407C/ISO 15 уравнение (2) описывает со среднеквадратичным отклонением 1.9% при максимальной погрешности +4,8 %.

Данные по давлению кипения для смеси R407C/ISO 220 были аппроксимированы уравнением (1) со среднеквадратичной погрешностью 3,7 %, а максимальное отклонение составило 8.3% для наибольшей массовой концентрации масла при самой низкой температуре опыта. Уравнение (2) описывает температурную и концентрационную зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 со среднеквадратичным отклонением 3,67 % при максимальной погрешности 7,82 %.

Следует отметить, что полученные нами данные не позволили оценить параметры области несмесимости (или ограниченной растворимости) для изученных систем. Вероятно, для нахождения этих параметров необходимо расширить диапазон исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волчок В.А., Лапардин Н.И., Геллер В.З. Термодинамические свойства хладонов серии R400. Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ, 2008. – Вип. 19. – с. 9-14.

2. Лапардин Н.И., Геллер В.З. Термодинамические и переносные свойства смеси R410B со смазочным маслом. Пищевая наука и технология.-2009.- № 4 (9).- с. 78-81.

3. Геллер В.З., Лапардин Н.И. Свойства смеси хладагента R407C со смазочным маслом CPI EXP 32. Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ, 2010. – Вип.. 24. – с. 165 - 170.
4. Lemmon E.W., McLinden M.O. and Huber M. L. REFPROP, Thermodynamic and Transport Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures. Version 7.0. NIST, 2007.
5. Bivens, D. B., Yokozeki, A., and Geller, V. Z. Thermodynamic properties of R32/R125 mixture. In Proceedings of the *4th Asian Thermophysical Conference*, Japan, 1993.
6. Bivens D. B., Yokozeki A., Geller, V. Z., and Paulaitis, M. E. Transport properties and heat transfer of alternatives for R502 and R22. In Proceedings of the *ASHRAE/NIST Refrigerants Conference* , Gaithersburg, MD, 1994, pp. 73-84.
7. Geller, V. Z., Paulaitis, M. E., Bivens D. B., Yokozeki A. Viscosity of HFC32 and HFC32/lubricant mixtures. In Proceedings of the *12th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, June 1994, p. 477-486.

УДК 532.133:536.71

ДАВЛЕНИЕ КИПЕНИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ISO 15 И ISO 220 В ХЛАДОНЕ R407C

Н. И. Лапардин[1], В. З. Геллер[2]

[1]Одесская национальная академия пищевых технологий, [2]Одесская государственная академия холода, Украина, Одесса

Настоящая работа является продолжением исследований хладагентов серии R400 и их растворов с маслами, выполненных нами ранее [1-3]. Холодильный агент R407C рекомендуется использовать в средне- и низкотемпературном торговом холодильном оборудовании в полугерметичных и негерметичных поршневых компрессорах, а также на транспорте для охлаждения или кондиционирования воздуха. R407C как альтернатива хладагента R22, является озонобезопасным, свободным от хлора, относится к группе гидрофторуглеродов, и представляет собой зеотропную смесь R32/R125/R134a с массовыми долями 23/25/52%. Растворимость и особенно вязкость смесей смазочных масел, в том числе синтетических полиолэфирных, с чистыми хладагентами и смесями хладагентов чрезвычайно важны при проектировании холодильных компрессоров. Поэтому, настоящая работа посвящена измерениям давления кипения и кинематической вязкости смесей R407C с полиолэфирными смазочными маслами ISO 15 и ISO 220.

Экспериментальные данные о равновесии жидкость-пар были получены при использовании ячеек постоянного объема, которые размещались в термостате. Давление измерялось при помощи цифрового преобразователя давления. Смазочное масло и хладагент заправлялись в ячейку в таком количестве, чтобы обеспечить условие минимальности объёма пара в верхней её части. Расчет массы паров хладагента в ячейке проводился по уравнению состояния R407C, представленному в базе данных REFPROP [4].

Экспериментальное исследование вязкости проводилось методом капилляра, как наиболее надежным и точным методом измерения. Диаметр капилляра выбирался в соответствии с диапазоном исследуемых параметров. Погрешность измерений вязкости не превышала ±1.8%. В более ранних работах приводятся методики проведения опытов, а также подробное описание экспериментальных установок для измерения равновесия жидкость-пар и вязкости [5-7].

Для проведения опытов использовались полиолэфирные смазочные масла ISO 15 и ISO 220 производства компании Lubrizol (США). Давление кипения и вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 15 были измерены в области температур от 253 до 373 К при давлениях от 0.09 до 5 МПа и массовой доли масла от 50% до 90%, включая вязкость чистого масла ISO 15, а для смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 измерения проведены в диапазоне температур от 233 до 373 К при давлениях до 6 МПа и массовой доли масла от 30% до 90%.

Данные о давлении кипения и кинематической вязкости, приведенные к круглым значениям массовой доли масла x, при различных значениях температуры T для смеси R407C со смазочным маслом ISO 15 представлены в табл. 1 и 2, а для смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 в табл. 3 и 4.

На рис. 1 и рис. 2 показаны температурные зависимости давления кипения для смеси R407C/ISO 15 и R407C/ISO 220. Для этих же систем представлена температурная зависимость вязкости при x = const, а привлечение результатов исследования давления кипения смеси хладона со смазочным маслом, позволило получить изобары, приведенные на рис. 3 и рис. 4.

Таблица 1. Давления кипения смеси R407C/ISO 15

T, K	*P*, МПа				
	x=0.5	*x*=0.6	*x*=0.7	*x*=0.8	*x*=0.9
253.15	0.251	0.222	0.191	0.144	0.090
273.15	0.505	0.467	0.407	0.310	0.183
293.15	0.901	0.832	0.725	0.551	0.306
313.15	1.535	1.416	1.210	0.901	0.502
333.15	2.404	2.212	1.898	1.398	0.775
353.15	3.588	3.286	2.794	2.026	1.130
373.15	5.048	4.660	3.916	2.820	1.542

Таблица 2. Коэффициент кинематической вязкости смеси R407C/ISO 15

T, K	*v*, 10^{-6} м^2/с					
	x=0.5	*x*=0.6	*x*=0.7	*x*=0.8	*x*=0.9	*x*=1.0
253.15	2.16	4.99	13.1	39.2	131	501
273.15	1.53	3.08	6.70	15.4	39.1	107
293.15	1.11	2.00	3.81	7.44	15.8	35.5
313.15	0.789	1.34	2.24	4.03	7.43	14.4
333.15	0.650	1.03	1.66	2.77	4.72	8.22
353.15	0.521	0.785	1.24	1.95	3.25	5.28
373.15	0.431	0.634	1.00	1.54	2.42	3.81

Таблица 3. Давления кипения смеси R407C/ISO 220

T, K	*P*, МПа				
	x=0.3	*x*=0.5	*x*=0.7	*x*=0.8	*x*=0.9
233.15	-	0.118	0.105	0.083	0.047
253.15	0.279	0.271	0.238	0.185	0.107
273.15	0.560	0.543	0.471	0.369	0.210
293.15	1.018	0.983	0.839	0.657	0.373
313.15	1.710	1.640	1.378	1.078	0.611
333.15	2.699	2.572	2.127	1.663	0.939
353.15	4.055	3.843	3.126	2.442	1.375
373.15	5.820	5.478	4.380	3.421	1.919

Таблица 4. Коэффициент кинематической вязкости смеси R407C/ISO 220

T, K	*v*, 10^{-6} м^2/с				
	x=0.3	*x*=0.5	*x*=0.7	*x*=0.8	*x*=0.9
233.15	6.64	131	4900	38800	346000
253.15	2.72	29	502	2510	14300
273.15	1.66	11.4	110	385	1470
293.15	1.06	5.37	34.6	96.4	282
313.15	0.75	3.28	16.2	37.8	92.3
333.15	0.545	2.04	8.28	17.7	37.8
353.15	0.399	1.36	4.85	9.48	18.5
373.15	0.305	0.941	2.97	5.55	10.4

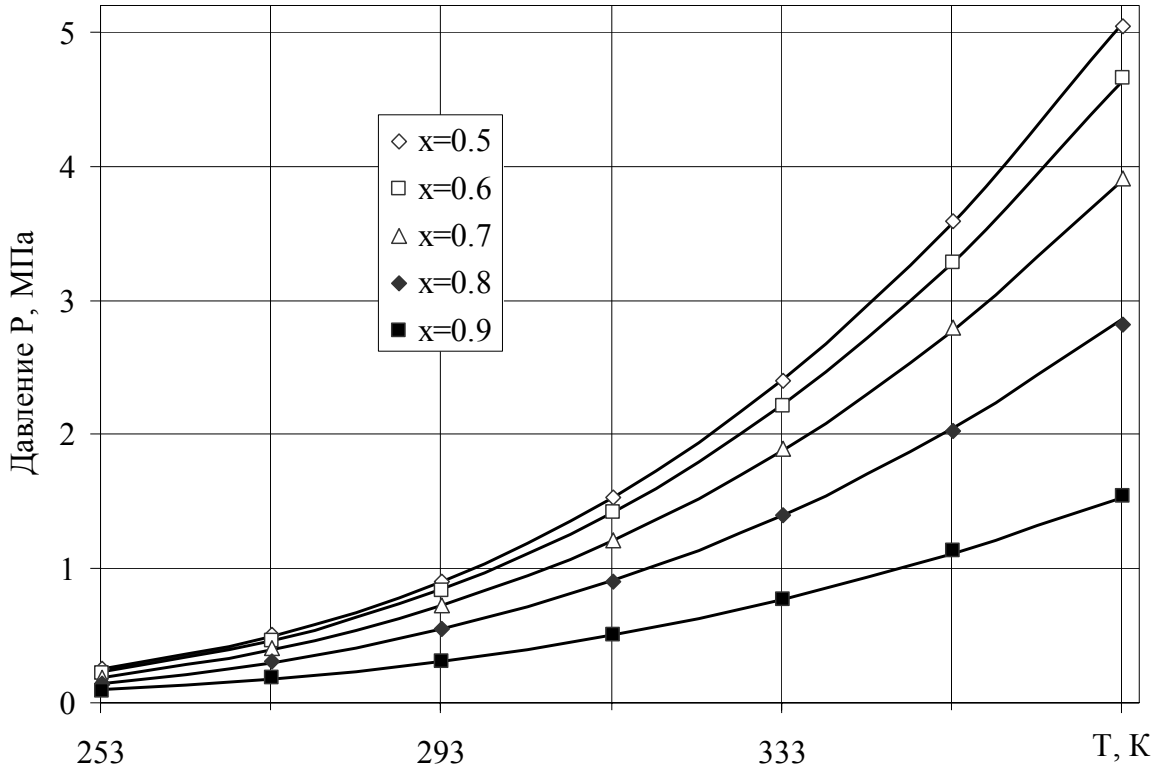


Рисунок 1. Давления кипения смеси R407C со смазочным маслом ISO 15

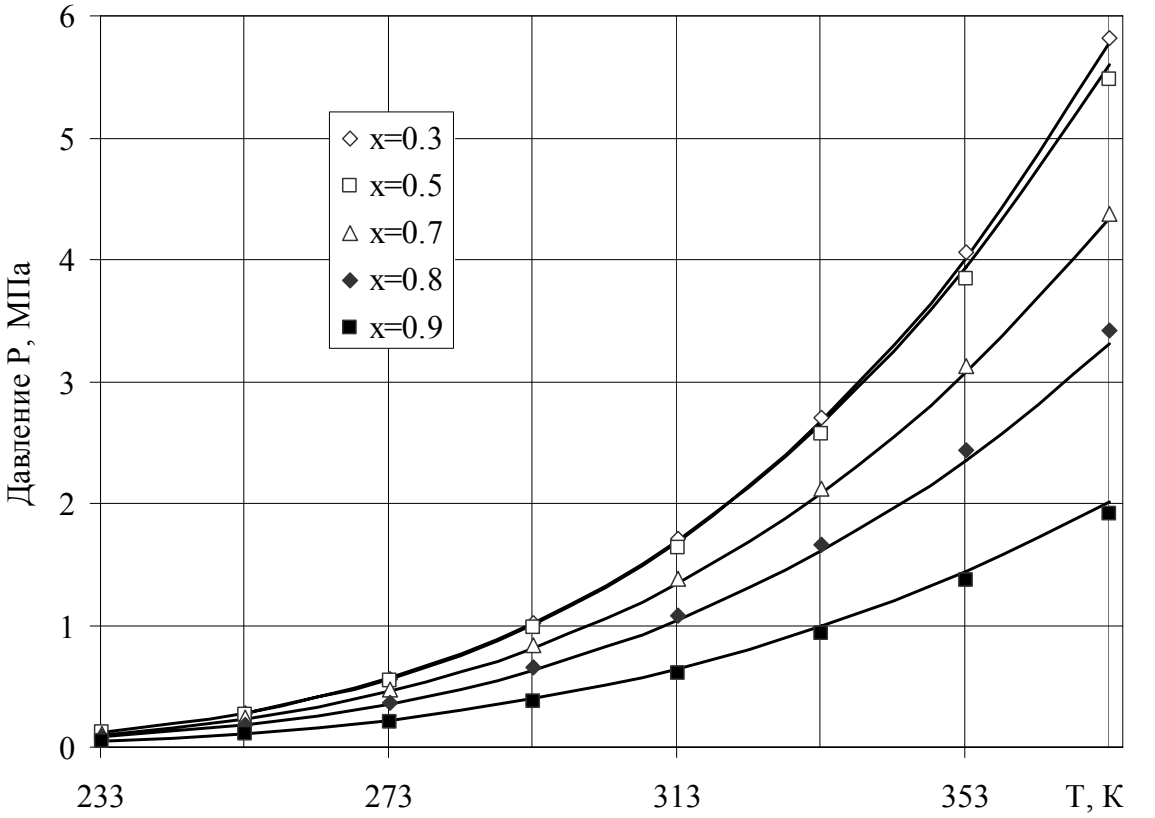


Рисунок 2. Давления кипения смеси R407C со смазочным маслом ISO 220

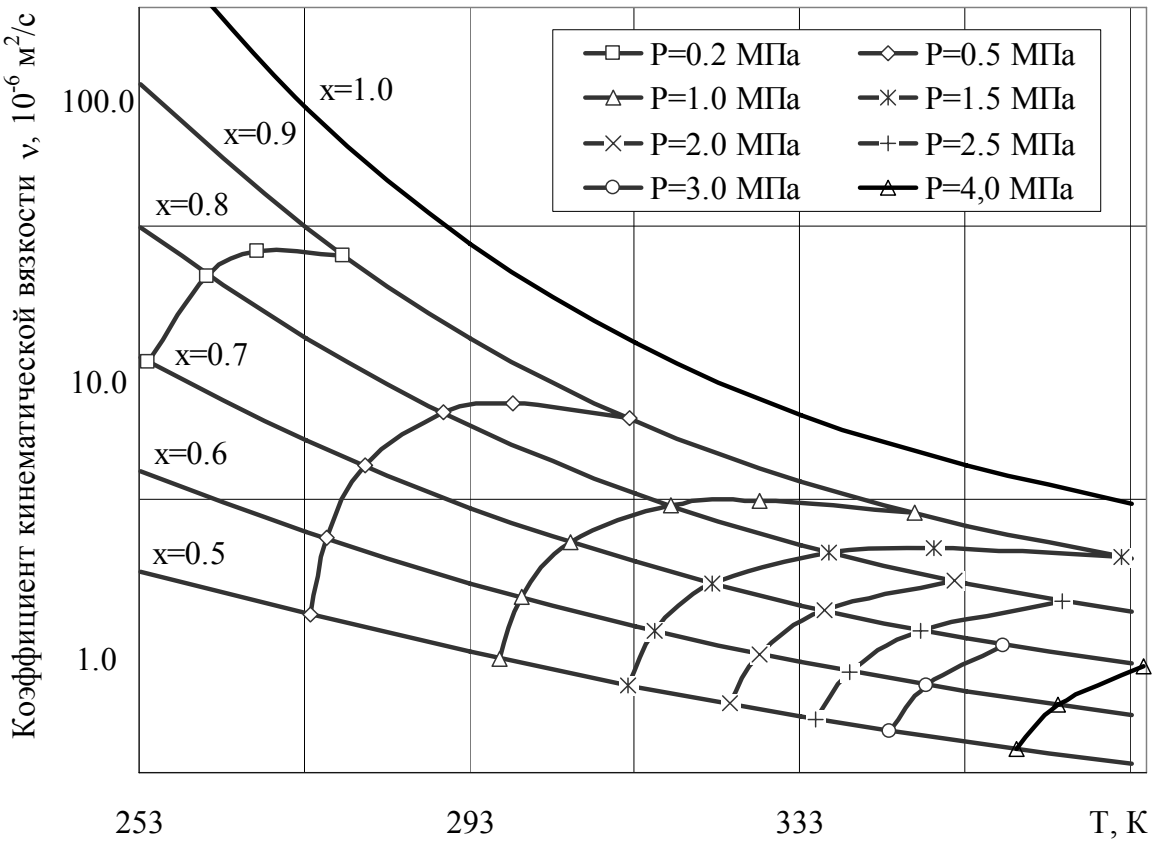


Рисунок 3. Вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 15

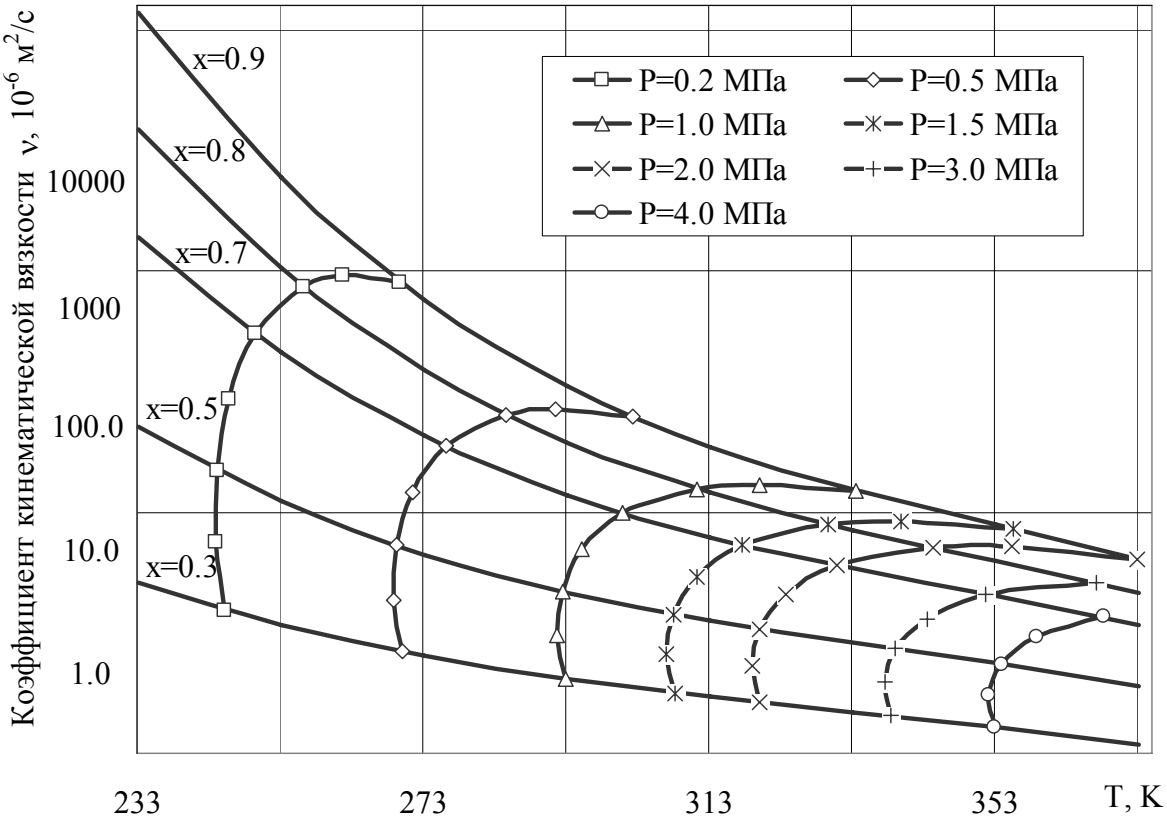


Рисунок 4. Вязкость смеси R407C со смазочным маслом ISO 220

Приведенные ниже уравнения позволяют для смеси хладона со смазочным маслом определить давление кипения и вязкость. Они были получены аппроксимацией наших экспериментальных данных в указанных пределах интервала температур и диапазона массовой концентрации масла:

$$P = \sum_{i=0}^{3} \sum_{j=0}^{2} a_{ij} \cdot (t/100)^i \cdot x^j \quad (1),$$

$$\log \nu = \sum_{i=0}^{3} \sum_{j=0}^{2} c_{ij} \cdot (t/100)^i \cdot x^j \quad (2),$$

где P - давление кипения в МПа; t – температура в °С; x - массовая доля масла; ν - коэффициент кинематической вязкости. 10^{-6} м^2/с. Коэффициенты a_{ij} и c_{ij} уравнений (1) и (2) приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси R407C/ISO 15

	значения a_{ij} при i. равном				значения c_{ij} при i. равном			
j	0	1	2	3	0	1	2	3
0	0.1703	0.1596	2.8457	-0.5040	-0.7955	-0.4881	0.4282	-0.3331
1	1.4405	5.9379	0.1211	4.8750	1.0803	1.3978	-2.6340	1.6699
2	-1.5957	-6.1311	-2.7742	-4.6627	1.7495	-3.7937	4.2684	-1.9662

Таблица 6. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси R407C/ISO 220

	значения a_{ij} при i. равном				значения c_{ij} при i. равном			
j	0	1	2	3	0	1	2	3
0	0.3029	1.0101	1.3913	1.3396	-0.7855	-0.4444	0.0066	0.0229
1	1.2897	3.9690	4.2869	2.6549	2.7741	-1.1990	2.0186	-1.4345
2	-1.5323	-4.7961	-5.5053	-1.5810	1.7910	-3.3646	2.1993	-0.3062

Для смеси R407C/ISO 15 экспериментальные данные по давлению кипения были аппроксимированы уравнением (1) со среднеквадратичной погрешностью 1.8%. при максимальном отклонении -4.8%. Температурную и концентрационную зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси R407C/ISO 15 уравнение (2) описывает со среднеквадратичным отклонением 1.9% при максимальной погрешности +4.8%.

Данные по давлению кипения для смеси R407C/ISO 220 были аппроксимированы уравнением (1) со среднеквадратичной погрешностью 3.7%, а максимальное отклонение составило 8.3% для наибольшей массовой концентрации масла при самой низкой температуре опыта. Уравнение (2) описывает температурную и концентрационную зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси R407C со смазочным маслом ISO 220 со среднеквадратичным отклонением 3.67% при максимальной погрешности 7.82%.

Следует отметить, что полученные нами данные не позволили оценить параметры области несмесимости (или ограниченной растворимости) для изученных систем. Вероятно, для нахождения этих параметров необходимо расширить диапазон исследований.

ЛИТЕРАТУРА

8. Волчок В.А., Лапардин Н.И., Геллер В.З. Термодинамические свойства хладонов серии R400. Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ, 2008. – Вип. 19. – с. 9-14.

9. Лапардин Н.И., Геллер В.З. Термодинамические и переносные свойства смеси R410B со смазочным маслом. Пищевая наука и технология.-2009.- № 4 (9).- с. 78-81.

10. Геллер В.З., Лапардин Н.И. Свойства смеси хладагента R407C со смазочным маслом CPI EXP 32. Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ, 2010. – Вип.. 24. – с. 165 - 170.
11. Lemmon E.W., McLinden M.O. and Huber M. L. REFPROP, Thermodynamic and Transport Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures. Version 7.0. NIST, 2007.
12. Bivens, D. B., Yokozeki, A., and Geller, V. Z. Thermodynamic properties of R32/R125 mixture. In Proceedings of the *4th Asian Thermophysical Conference*, Japan, 1993.
13. Bivens D. B., Yokozeki A., Geller, V. Z., and Paulaitis, M. E. Transport properties and heat transfer of alternatives for R502 and R22. In Proceedings of the *ASHRAE/NIST Refrigerants Conference* , Gaithersburg, MD, 1994, pp. 73-84.
14. Geller, V. Z., Paulaitis, M. E., Bivens D. B., Yokozeki A. Viscosity of HFC32 and HFC32/lubricant mixtures. In Proceedings of the *12th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, June 1994, p. 477-486.

УДК 536.212.3

ОЦЕНКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСТРУЗИОННОГО ПЕНОПОЛИСТИРОЛА, ПРИМЕНЯЕМОГО В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Иванов Д. В., Андрианов К. А., Ярцев В. П.

Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

Уровень развития и техническое состояние дорожной сети существенно и многообразно влияют на экономическое и социальное развитие как страны в целом, так и отдельных регионов. Главной сегодня стала задача повышения капитальности дорожных одежд, обеспечения высокой скорости, удобства и безопасности движения, инженерного оборудования и обустройства дорог, архитектурно-эстетического оформления и другие задачи, составляющие комплекс эксплуатационного обеспечения функционирования дорог. Состояние дорожной сети России сегодня таково, что задача повышения транспортно-эксплуатационных характеристик существующих дорог, приведения их в соответствие с требованиями безопасности движения и дальнейшего совершенствования становится в большинстве регионов страны более важной, чем строительство новых дорог, рис.1[1]



Рисунок 1 - Соответствие дорожной сети России нормативным требованиям

Процессы интенсивного пучинообразования, вызывающие разрушения дорожной одежды заставляют задуматься о мерах повышения долговечности дорожного покрытия. От качества возведения земляного полотна и принятых мер для снижения расчетной влажности грунта в течение всего срока службы будет зависеть прочность дорожной одежды и долговечность самой автомобильной дороги [2].

Создание оптимального водно-теплового режима предусматривает различные конструктивные, технологические и эксплуатационные мероприятия, направленные на предохранение земляного полотна от переувлажнения. Данные мероприятия подробно изложены в [2,3,4,5]. Но в связи с тем, что большая часть России находится в сложных при-

родно-климатических условиях, к которым относят строительство на вечномерзлых, пучинистых, засоленных и болотистых грунтах, трудно спроектировать рациональную конструкцию, которая подходила бы для любого региона страны.

Одним из современных способов регулирования водно-теплового режима земляного полотна и создания оптимальной конструкции дорожной одежды является применения экструзионого пенополистирола в качестве теплоизолирующего слоя. Применение пенополистирола позволяет успешно решать следующие задачи: снижение толщины морозозащитного слоя; уменьшение высоты насыпи и глубины выемки; использование грунтов повышенной влажности; повышение долговечности и ровности покрытия за счет устранения пучинообразования [3].

В рамках исследования долговечности экструзионного пенополистирола [6,7] нами были проведены испытания, направленные на изучение изменения теплофизических характеристик пенополистирола в поле действия агрессивных сред, климатических факторов и механических воздействий.

В качестве агрессивных сред были выбраны смеси соляной и серной кислот с содержание ионов Cl^-/SO_4^{2-} 1,5÷1,0 и 2,5÷1,5 г/литр, что соответствует хлоридно-сульфатному (раствор №1) и сульфатно-хлоридному (раствор №2) засолению грунтов земляного полотна [2]. Образцы были замочены в соответствующих растворах на 3, 15 и 30 суток, после чего были проведены измерения коэффициента теплопроводности, термического сопротивления и теплового потока при помощи прибора ИТП МГ4(100), см. таблицу 1. Было так же отслежено изменение кратковременных прочностных характеристик пенополистирола при воздействии агрессивных сред, рис. 2,3.

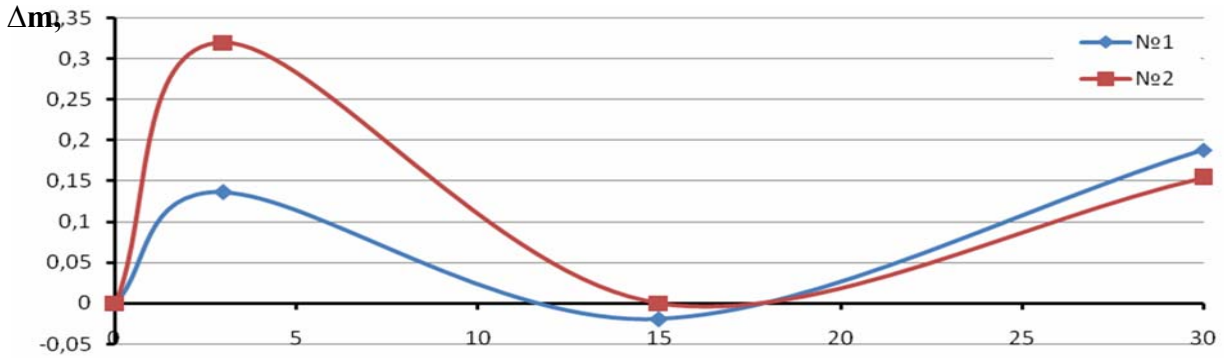


Рисунок 2 - Зависимость увеличения массы(набухания) пенополистирола «Технoплекс 45» от времени замачивания в растворах №1и №2

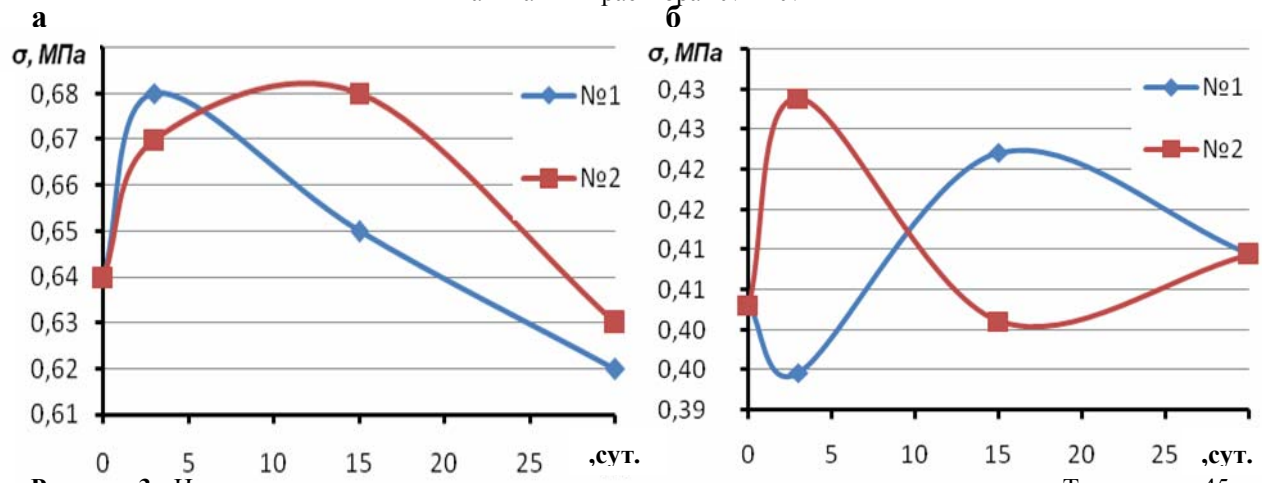


Рисунок 3 - Изменение кратковременных прочностных характеристик пенополистирола «Технoплекс 45» в зависимости от времени замачивания в растворах №1и №2

Как видно из рисунка 3 существенного снижения прочностных характеристик после воздействия агрессивных факторов не выявлено, но происходит интенсивное измене-

ние структуры материала, что подтверждают испытания, проведенные с точки зрения термоактивационной концепции прочности.

Поведение теплофизических характеристик материала при воздействии циклического замораживания-оттаивания проводили в климатической камере ТХВ-80. Перед проведением испытания образцы на сутки погружали в воду, после чего измеряли теплофизические характеристики, затем покрывали пленкой для поддержания постоянной влажности и помещали в камеру. После набора определенного количества циклов измерялись теплофизические (см. табл. 1) и прочностные характеристики материала (рис. 4).

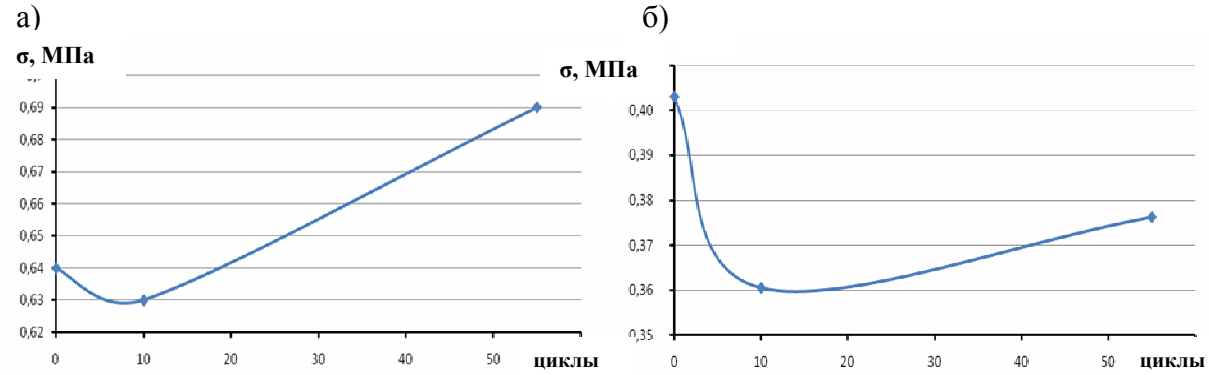


Рисунок 4 - Изменение кратковременных характеристик пенополистирола «Технoплекс 45» в зависимости от количества циклов замораживания - оттаивания а) при поперечном изгибе, б) при сжатии

Как видно из рис. 4 и данных таблицы 1 не происходит снижения теплофизических характеристик после воздействия климатических факторов, но происходит незначительное падение кратковременных прочностных характеристик.

Было также проведено исследование поведения теплофизических характеристик при механическом воздействии. В качестве вида воздействия было выбрано сжатие до 10% относительной деформации. Данные приведены также в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение теплофизических характеристик экструзионного пенополистирола «ТЕХНОПЛЕКС 45» при воздействии агрессивных сред и знакопеременных температур

Вид воздействия	Время замачивании, суток (количество циклов замораживания-оттаивания / деформация,%)	Теплофизические характеристики материала		
		Коэффициент теплопроводности λ, $Вт/м \cdot К$	Термическое сопротивление R, $м^2 \cdot К/Вт$	Тепловой поток, q $Вт/м^2$
Раствор №1	0	0,035	0,645	52,6
	30	0,035	0,645	52,6
Раствор №2	0	0,036	0,622	54,6
	30	0,036	0,622	54,6
Циклы замораживания-оттаивания-	0	0,036	0,622	55,4
	55	0,036	0,622	55,4
Сжатие	0%	0,034	0,707	47,4
	10%	0,033	0,744	50,6

Необходимо отметить, что при замачивании в агрессивных средах и в воде в первые сутки наблюдалось возрастание коэффициента теплопроводности на 0,001 $Вт/м \cdot К$, что, по-видимому, связано с заполнением водной фазы конформированных ячеек поверхностного слоя образцов, в дальнейшем повышения коэффициента теплопроводности не происходит.

Было исследовано поведение коэффициента линейного термического расширения, см. рис. 5. Полученные зависимости аналогичны полученной ранние зависимости для чис-

того пенополиситрола, представленной на рисунке 6, и также хорошо описывается полиномом третьей степени,.

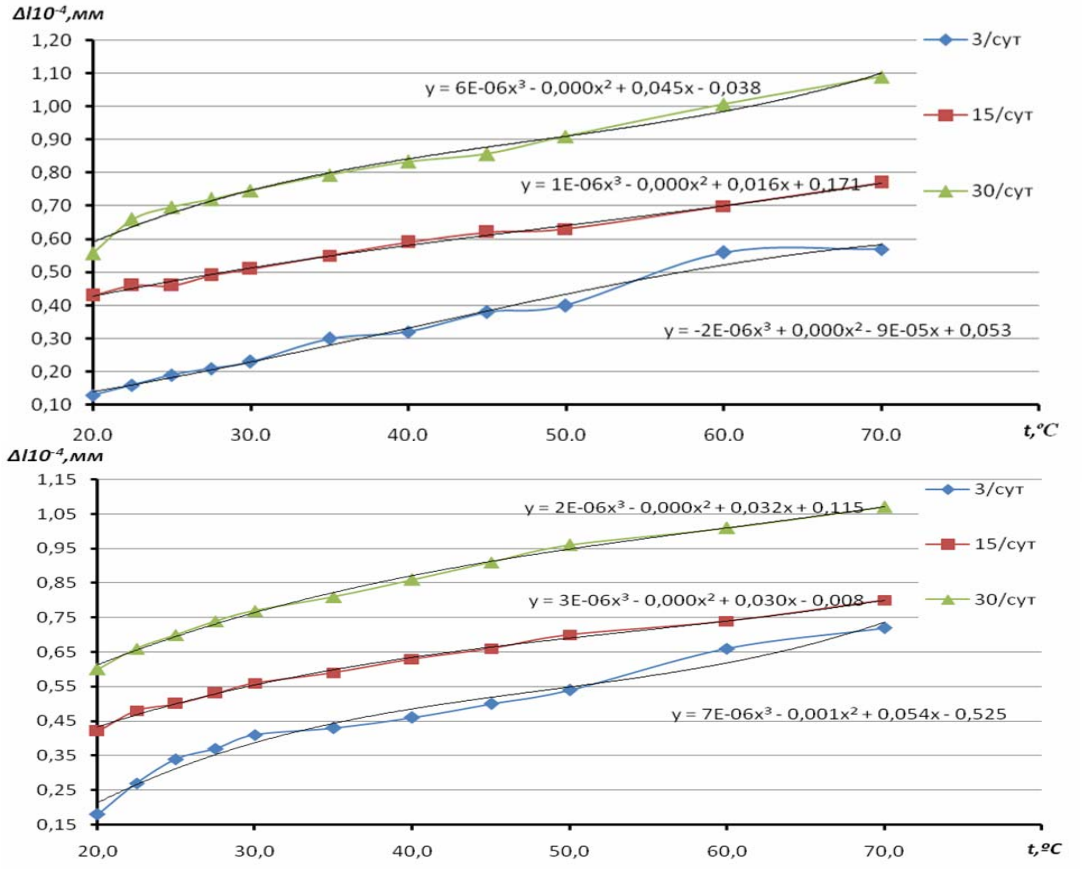


Рисунок 5 - Дилатометрические кривые экструзионного пенополистирола «Технолекс 45» после воздействия агрессивных сред а) раствор №1 б) раствор №2

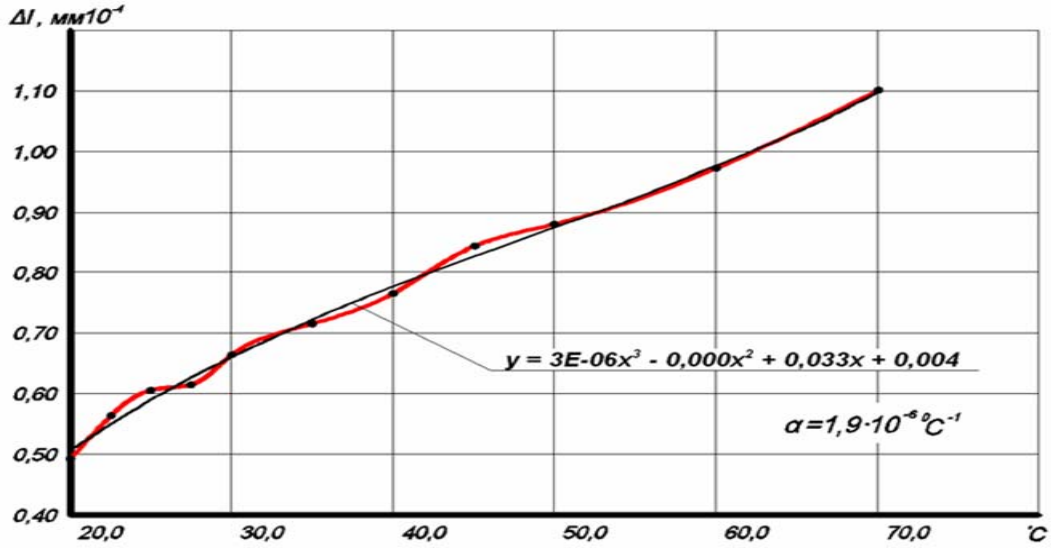


Рисунок 6 - Дилатометрическая кривая экструзионного пенополистирола «Техноп-

Таблица 2 - Значения коэффициента линейного термического расширения пенополистирола «ТЕХНОПЛЕКС 45»при воздействии агрессивных сред

Коэффициент линейного термического расширения	Без воздействия	Раствор №1			Раствор №2		
	0	3	15	30	3	15	30
$\alpha_{ср}$·10-6, 0С-1	1,9	0,1	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4

Согласно приведенным в таблицах 1,2 данным видно, что не происходит существенного изменения теплофизических характеристик экструзионного пенополистирола. Но видно, что после воздействия агрессивных сред коэффициент линейного термического расширения уменьшился, что, связано с ожестчиванием структуры материала. Полученные данные позволяют говорить о постоянстве теплофизических характеристик материала в процессе эксплуатации.

Список использованной литературы

1. http://rosavtodor.ru/information
2. Бабков В.Ф. Автомобильные дороги: Учебник для вузов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Транспорт, 1983. – 200 с.
3. Рувинский, В.И. Пособие по устройству теплоизолирующих слоев из пенопласта Styrofoam на автомобильных дорогах России. М.: Транспорт, 2000. 71 с.
4. Автомобильные дороги: СНиП 2.05.02-85*.
5. ОДН 218 046-01 Проектирование нежестких дорожных одежд Государственная служба дорожного хозяйства министерства транспорта Российской Федерации. МОСКВА 2001.
6. Иванов Д. В. Исследование долговечности и теплофизических характеристик экструзионного пенополистирола в строительстве, / Иванов Д. В., Андрианов К.А., Ярцев В.П.// Журн. Academia. Архитектура и строительство. - М. НИИСФ РААСН, 2009. №5 С. 559-560.
7. Иванов Д. В. Определение долговечности эктсрузинного пенополистирола в конструкциях дорожных одежд, / Иванов Д. В., Андрианов К.А., Ярцев В.П.// Журн. Academia. Архитектура и строительство. - М. НИИСФ РААСН, 2010. №3 С. 639-643.

УДК 623.22

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ (ВОДА -ГЕРМЕТИК)

Аминов Ш. А., Нажмудинов Ш. З., Зарипова М. А., Сафаров М. М.

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими,
Таджикистан, г. Душанбе

В настоящее время остро стоят вопросы энергоресурсосбережения. Свое решение они нашли в производстве и создании автомобилей, во многом зависящих от эффективности работы радиаторов. Температура, давление теплоносителей, охлаждаемых в радиаторе, существенно влияют на технико-экономические показатели работы технического оборудования. На сегодняшний день отвод низкопотенциального тепла с помощью системы (вода-герметик) является наиболее дешевым способом, а также позволит успешно работать теплоэнергетическому оборудованию. Применение их в охлаждающих системах промышленных и энергетических установках позволяет, по сравнению с прямоточными системами, сэкономить потребление природной воды, сократить до минимума или исключить сбросы воды. В радиаторах протекают сложные процессы аэрогидромеханики и тепломассообмена. Значения удельных тепловых потоков, воспринимаемых охлаждающими поверхностями от тепловыделяющих поверхностей ограниченны кризисом теплоотдачи. Поэтому в теплофизике исследованиям критических тепловых нагрузок уделяется большое внимание. Большинство исследований механизма развития нестационарного кризиса, использующих визу-ализацию процесса, как с традиционным теплоносителем – водой, так и с органическими жидкостями, выполнены с применением тонкопроволочных и пленочных нагревателей. Пластинчатые конденсаторы и радиаторы рассчитывают с помощью компьютерных программ, разработанных с использованием результатов испытания натурных образцов или моделей теплообменников. Вид зависимостей по теплообмену при вынужденном движении однофазных теплоносителей и при конденсации пара, заложенных в программы, как правило, пользователю неизвестен. Обычно, использования заканчиваются на этапе получения эмпирических зависимостей. Зная экспериментальные данные по теплофизическим свойствам (теплопроводность, теплоемкость, плотность и температуропроводность) в зависимости от температуры, давления и концентрации герметика были выведены эмпирические уравнения. Для определения теплопроводности и теплоемкости исследуемых объектов при атмосферном давлении нами использован метод монотонного разогрева (установки профессора Е.С.Платунова и его учеников) при высоких давлениях – метод регулярного теплового режима первого рода (установки Голубева И.Ф.). Для измерения плотности исследуемых образцов нами использован метод гидростатического взвешивания. Общая относительная погрешность измерения теплопроводности, теплоемкости и плотности при доверительной вероятности α=0,95 соответственно равны 3,5; 4,5; 0,1 %.Установлено, что с ростом температуры теплопроводность и плотность уменьшаются,а теплоемкость образцов увеличивается.

Для измерения теплопроводности и теплоемкости нами использованы методы монотонного разогрева, предложенные Е.С. Платуновым [1]. Методы монотонного теплового режима основываются на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности. При этом под монотонным тепловым режимом понимается плавный разогрев (охлаждение) тела в широком диапазоне измерения температуры со слабопеременным полем скоростей внутри образца [1]. Эти методы являются обобщением квазистационарных методов на случай переменных теплофизических параметров $\left[\lambda=\lambda(t);a=a(t);c\rho=c\rho(t)\right]$ и скорости нагревания (охлаждения) $b=f(x,\tau)$. Они позво-

ляют из одного опыта получить температурную зависимость исследуемого свойства и носят название динамических методов.

Метод монотонного разогрева используется для измерения теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности жидкостей, растворов, твердых тел, сыпучих материалов и др. [2,3-23]. Медная ячейка с исследуемым объектом 4, пластина контактная 3 и стержень 5 монотонно разогреваются тепловым потоком $Q(t)$, поступаю-щим от основания 1. Боковые поверхности стержня 5, медная ячейка с исследуемым объектом 4, пластины 2,3 адиабатически изолированы. Стержень 5 и пластина контактная 3 изготовлены из меди, обладающей высокой теплопроводностью, поэтому перепады температур на них незначительны. Тепловой поток $Q_T(\tau)$, проходящий через среднее сечение пластины 2, частично поглощается ею и далее идет на разогрев пластины 3, ячейки с образцом 4 и стержня 5. Размеры системы выбраны таким образом, чтобы потоки, аккумулируемые медной ячейкой с образцом и пластиной были, по крайней мере, в 5-10 раз меньше поглощаемых стержнем. Медная ячейка, которая заполняется исследуемым объектом, имеет размеры, показанные на рис. 1. В этом случае температурное поле медной ячейки с исследуемым объектом и пластиной 21 оказывается близким к линейному стационарному, все детали системы разогреваются с близкими скоростями, а для тепловых потоков $Q_0(\tau)$ и $Q_T(\tau)$ и для любого уровня температуры определяются по формуле:

$$Q_0(\tau) = \frac{\Delta T_0 S}{P} = \left(\frac{1}{2}C_0 + C_c\right)\cdot v_0, \qquad (1)$$

где $Q_0(\tau)$ – тепловой поток, проходящий через образец и поглощаемый стержнем, Вт;

ΔT_0 – перепад температуры на образце, К; P – тепловое сопротивление между стержнем и контактной пластиной, м^{2}К/Вт; C_o – общая теплоемкость образца, Дж/К;

C_c – общая теплоемкость стержня, Дж/К; v_0 – скорость разогрева измерительной ячейки, К/с; S – площадь поперечного сечения медной ячейки, м^2;

$$Q_T(\tau) = K_T^* \cdot v_T = \left(\frac{1}{2}C_T + C_n + C_0 + C_c\right)\cdot v_0, \qquad (2)$$

где $Q_T(\tau)$ – тепловой поток, проходящий через среднее сечение пластины 2, Вт;

K_T^* – коэффициент пропорциональности, характеризующий эффективную тепловую проводимость пластины 2, Вт/К.

Тепловое сопротивление между стержнем и контактной пластиной определяется по формуле [1]:

$$P = P_0 + P_K, \qquad (3)$$

где P_o – тепловое сопротивление образца, м^{2}К/Вт; P_K – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки термопар, м^{2}К/Вт [1].

Тепловое сопротивление образца определяется по формуле:

$$P_0 = \frac{h}{\lambda}, \qquad (4)$$

где h – высота образца (высота ячеек), м;λ - теплопроводность образца, Вт/(м · К).

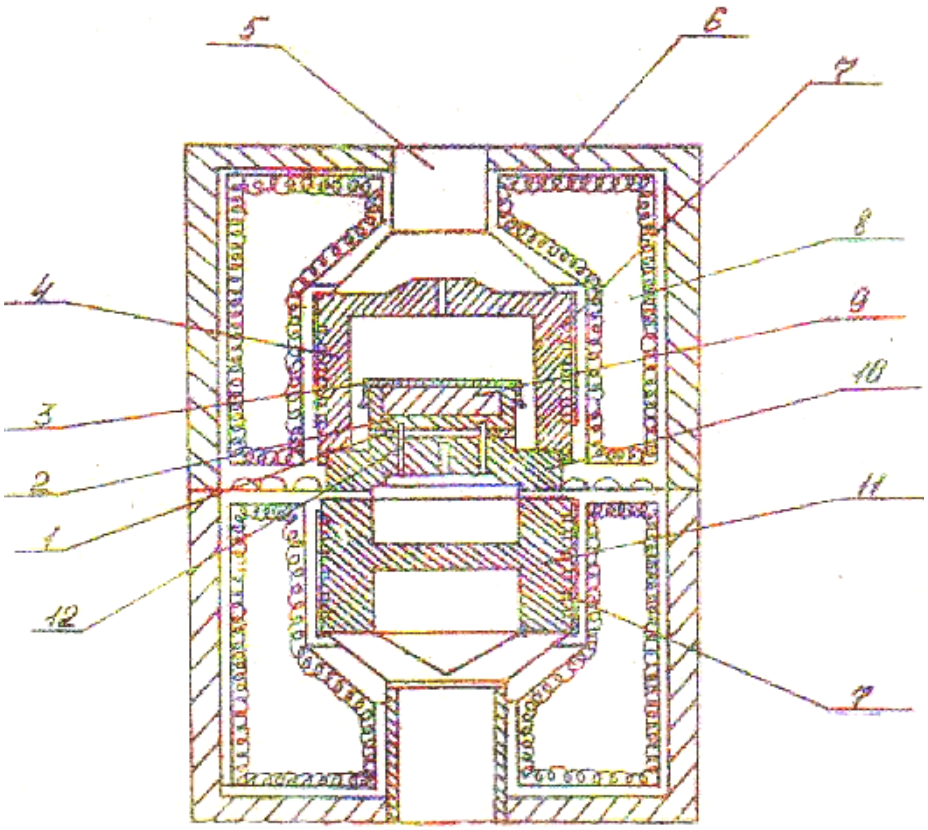


Рис. 1. Медная ячейка

v_T – перепад температуры на пластине 2, К; C_T – общая теплоемкость пластины 2, Дж/К; C_n – общая теплоемкость пластины контактной 3, Дж/К.

На основании формул (1)-(4) получены формулы для теплового сопротивления образца и его теплопроводности.

$$P_0 = \frac{\Delta T_0 S(1+\sigma_c)}{\Delta T_t \cdot K_T} - P_K, \tag{5}$$

где σ_c –поправка, учитывающая теплоемкость медной ячейки с исследуемым образцом:

$$\sigma_c = \frac{C_0}{2(C_0 + C_c)}, \tag{6}$$

где C_c – общая теплоемкость стержня, Дж/К [10]; C_0 – общая теплоемкость образца, Дж/К:

$$C_0 = C_0(t) \cdot m_0, \tag{7}$$

где $C_0(t)$ – значение удельной теплоемкости ячейки с исследуемым объектом, Дж/(кг · К); m_0 – масса исследуемого объекта, кг:

$$C_c = C_M(t) \cdot m_c, \tag{8}$$

где $C_M(t)$ – удельная теплоемкость меди, Дж/(кг · К); m_c – масса стержня, кг.

Влияние σ_c обычно не превышает 5-10 % и может оцениваться по ориентировочным данным теплоемкости образца.

Значение тепловой проводимости пластины определяется по следующей формуле:

$$K_T = K_T^* \frac{C_c}{\frac{1}{2}C_T + C_n + C_c}. \tag{9}$$

Из уравнения (4) получим:

$$\lambda = \frac{h}{P_0}. \tag{10}$$

Вычисленные значения теплопроводности образца следует относить к средней температуре образца, которая определяется по формуле:

$$\bar{t} = t_c + 0{,}5A_t \cdot n_0, \tag{11}$$

где $\bar{t}$ – средняя температура образца, ^{o}C;t_c – температура, при которой проводилось измерение теплопроводности, ^{o}C;A_t – чувствительность термопары хромель-алюмель, К/мВ;n_o – перепад температуры на образце, мВ.

Используя экспериментальную установку, приведенную на (рис.1), нами была автоматизирована (рис.2).

Параметры K_T и P_K не зависят от свойств испытуемого образца и являются «постоянными» измерителя. Определение K_T и P_K проводятся в градировочных экспериментах с образцовой мерой (медь, вода, толуол, керосин и др.). Для определения теплопроводности испытуемого образца в эксперименте необходимо на различных уровнях температуры измерить перепады температуры на тепломере ΔT_t и образце ΔT_0 в микровольтах (мкВ), n_T и n_0.

Схема тепломера представлена на рис.2.

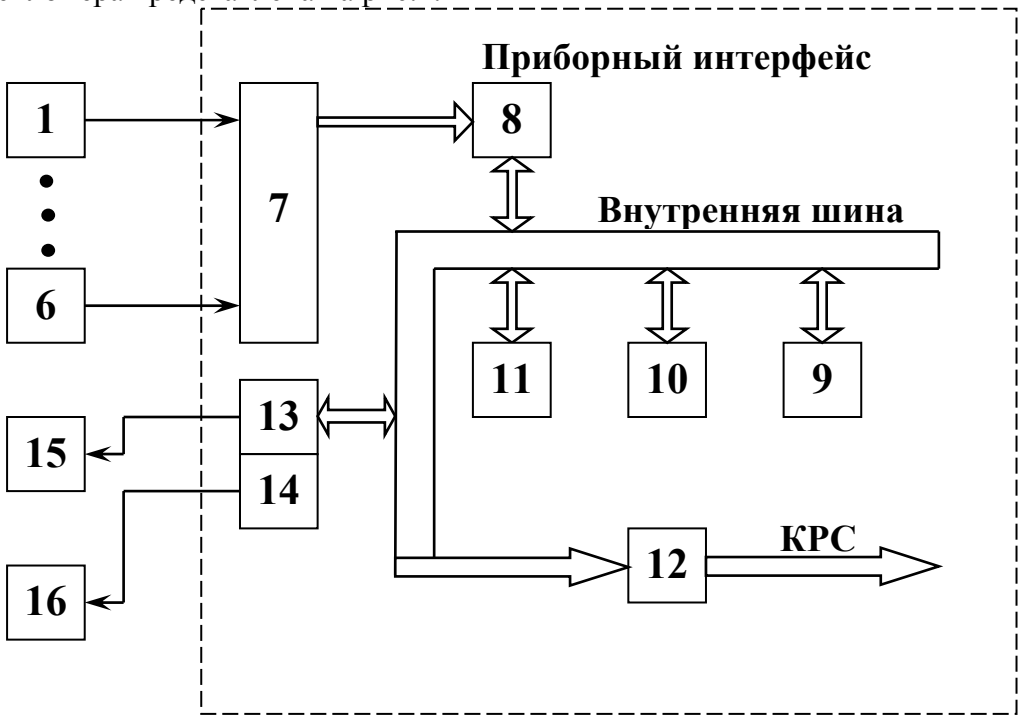


Рис. 2. Блок-схема автоматизированного теплофизического комплекса.1-6–датчики температур,7–аналоговый коммутатор,8–АЛУ,9 – Flash память,10 – таймер,11 – логика управления,12–UART–асинхронный последовательный приемопередатчик,13,14– ЦАП, 15–регулятор температур основания, 16–регулятор температур адиабатической обо-лочки.

На экспериментальных установках, представленных на рис. 1,2 измерены теплопроводность, плотность, удельная изобарная теплоемкость водных растворов герметика (2г., 4г., 6г., 8г., 10г., 12г.) в интервале температур (293-413) К при атмосферном давлении (табл. 1-5). При измерениях теплопроводности, теплоемкости и плотности шаг температуры составлял 10-20К, толщина исследуемого слоя составляла 0,38 мм, а перепад температуры на границах исследуемого слоя изменялся от 1,30 до 0,65 К. При измерениях теплопроводности исследуемых объектов шаг температуры составлял 5-10 К.

Согласно табл. 1-3, теплопроводность и плотность воды и растворов герметика на линии насыщения увеличивается до температуры 413К, а затем уменьшается. При добав-

лении некоторого количества герметика увеличивает теплопроводность воды. Например, при добавлении до 12г герметика увеличивается эффективная теплопро-водность воды в следующем порядке: Т=293К - 20,9%; Т = 413К-17,3%; Т = 573К-29,7%

Таблица 1

Влияние герметика на изменение теплопроводности ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)) воды на линии насыщения

Образцы / Т, К	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
293	622	641	668	686	708	730
313	643	660	680	706	723	746
333	662	678	692	718	739	756
353	676	690	710	728	750	770
373	690	708	722	742	760	782
393	695	713	733	752	770	791
413	700	718	738	758	777	800
433	692	712	732	750	772	794
453	686	704	722	740	761	786
473	675	692	710	726	748	776
493	663	680	696	713	733	763
513	648	668	682	698	720	752
533	627	648	665	682	708	740
553	612	630	648	668	690	725
573	590	610	630	648	654	708

Таблица 2

Плотность (ρ, кг/м^3) системы водопроводная вода + герметик в зависимости от температуры при атмосферном давлении

Об-разцы / Т, К	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
293	999,9	1000,4	1001,6	1002,8	1003,0	1003,8
313	992,4	994,6	996,3	999,0	999,8	1001,4
333	985,6	988,5	990,8	993,6	995,7	997,6
353	979,8	982,3	986,1	989,0	992,0	994,3
373	973,1	976,4	980,6	984,1	988,0	991,8
393	967,0	970,2	976,0	979,7	984,1	988,0
413	960,5	964,2	970,4	975,0	980,3	984,5

Образец N_1 – (200г водопроводной воды + 2г герметика); Образец N_2 – (200г водопро-водной воды + 4г герметика); Образец N_3 – (200г водопроводной воды + 6г герметика); Образец N_4 – (200г водопроводной воды + 8г герметика); Образец N_5 – (200г водопро-водной воды + 10г герметика); Образец N_6 – (200г водопроводной воды + 12г герме-тика).

Таблица 3

Плотность (ρ, кг/м^3) системы дистиллированная вода + герметик в зависимости от температуры при атмосферном давлении

Образцы / Т, К	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
293	1002,4	1004,6	1005,4	1005,8	1006,3	1007,4
313	996,3	999,6	1000,3	1002,0	1003,3	1004,0
333	990,0	992,8	995,2	997,6	999,4	1001,2

353	984,3	987,0	990,1	993,0	995,7	999,3
373	977,0	980,6	987,0	989,2	992,0	995,6
393	970,6	973,5	980,0	984,3	988,0	991,9
413	965,0	969,3	974,2	980,0	984,2	988,7

Образец N_1 – (200г дистиллированной воды + 2г герметика); Образец N_2 – (200г дистиллированной воды + 4г герметика); Образец N_3 – (200г дистиллированной воды + 6г герметика); Образец N_4 – (200г дистиллированной воды + 8г герметика); Образец N_5 – (200г дистиллированной воды + 10г герметика); Образец N_6 – (200г дистиллированной воды + 12г герметика).

Таблица 6

Температуропроводность ($a \cdot 10^7$, м^2/с) системы водопроводная вода + герметик в зависимости от температуры при атмосферном давлении

$a \cdot 10^7$ / Т, К	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
293	8,7	9,2	9,8	10,5	11,2	11,9
313	6,2	6,6	8,4	9,1	9,7	10,4
333	5,8	6,3	7,0	7,9	8,3	9,0
353	4,7	5,0	5,6	6,4	6,7	7,3
373	3,8	4,1	4,5	5,0	5,3	5,7
393	3,0	3,5	3,8	4,3	4,5	4,9
413	2,7	3,1	3,5	3,8	4,2	4,7

Образец N_1 – (200г водопроводной воды + 2г герметика); Образец N_2 – (200г водопроводной воды + 4г герметика); Образец N_3 – (200г водопроводной воды + 6г герметика); Образец N_4 – (200г. водопроводной воды + 8г. герметик); Образец N_5 – (200г водопроводной воды + 10г герметика); Образец N_6 – (200г водопроводной воды + 12г герметика).

Как видно из последнего, при высоких температурах в растворах появляется дополнительный механизм передачи тепла, который позволяет увеличение передачи тепла. Как видно из табл. 2 и 3, плотность растворов с ростом температуры умень-шается по линейному закону. Согласно этим таблицам, можно придти к выводу, что плотность растворов герметика, приготовленных дистиллированной водой, больше, чем плотность растворов, приготовленных водопроводной водой во всем интервале температур. Отсюда следует, что дистиллированная вода очень хороший растворитель, поэтому при одинаковой концентрации герметика, температура, давление и объем полученных растворов меньше, чем растворов на основе водопроводной воды. Например, при Т=293К, при добавлении 2 г герметика, плотность увеличивается на 0,2 %, а при Т=413 К, с добавлением 12 г герметика, плотность увеличивается на 0,51 %.

На основе экспериментальных данных по теплопроводности, плотности и удельной изобарной теплоемкости, в зависимости от температуры и при атмосферном давлении, нами впервые рассчитаны значения температуропроводности исследуемых образцов в интервале температур 293…413 К.

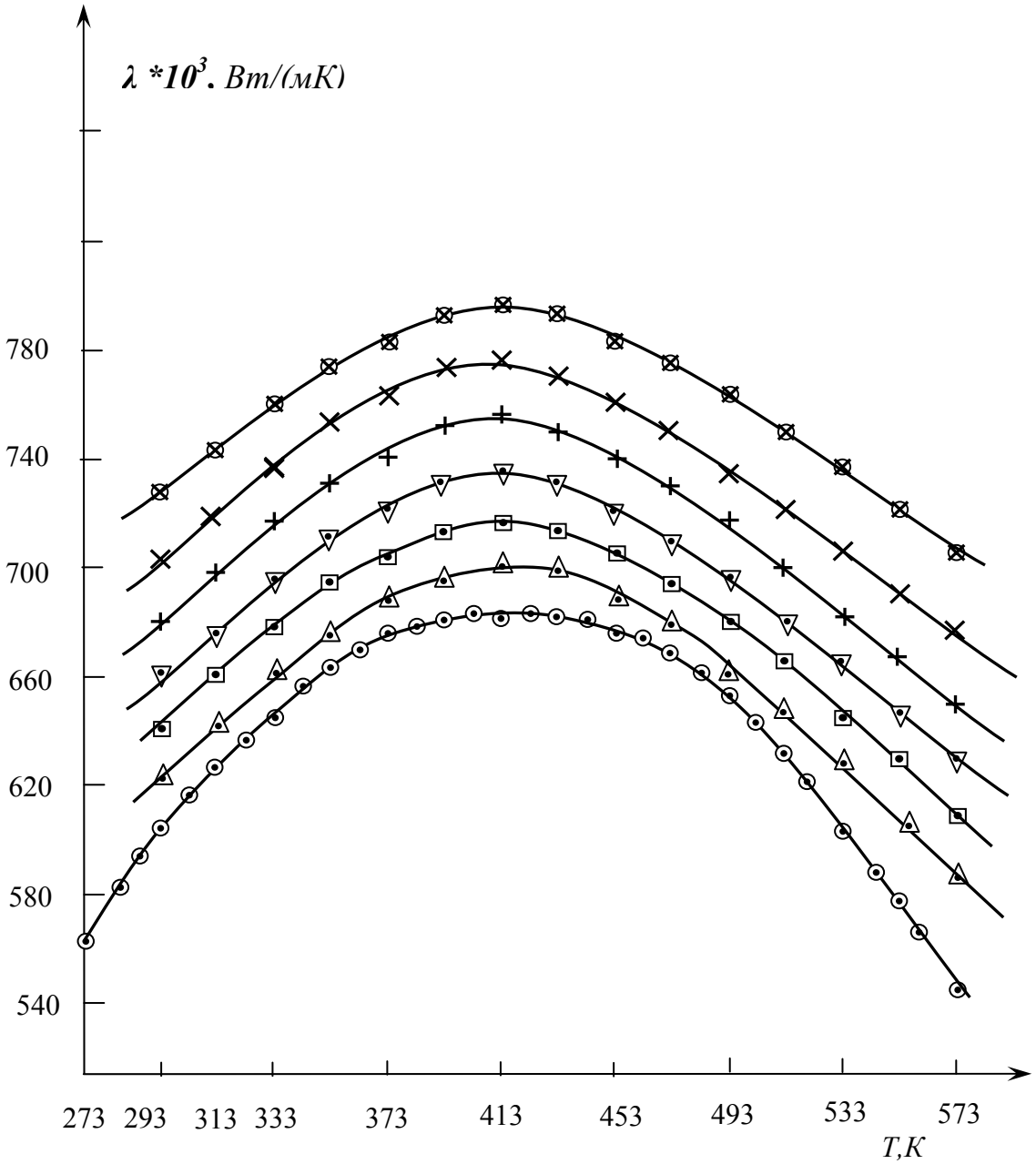


Рис.3. Теплопроводность воды и их растворов (водопроводная вода +герметик) в зависимости от температуры на линии насыщения:
⊙- данные работы [9]; наши данные;△- (200г водопроводной воды + 2г герметика); □- (200г водопроводной воды + 4г герметика); ▽- (200г водопроводной воды + 6г герметика); ┼- (200г водопроводной воды + 8г герметика); ×- (200г водопроводной воды + 10г герметика); ⊗- (200г водопроводной воды + 12г герметика).

Для этого, нами использовано следующее известное выражение:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho}, \tag{12}$$

где λ - теплопроводность, Вт/(м·К);C_p - удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ - плотность исследуемых растворов в зависимости от температуры, (кг/м^3).

Результаты расчета температуропроводности растворов приведены в табл. 6. Как видно из табл.6., температуропроводность исследуемых растворов с ростом темпера-туры уменьшается, а с увеличением массы герметика увеличивается.

Например, для образца №5 рост температуры (293-413) К уменьшает *а* на 1,7 раз. При температуре 413 К увеличение 12 г массы герметика приводит к росту температуропроводности водопроводной воды. Это увеличение составляет 4,3 раза.

Для подтверждения результатов расчета температуропроводности растворов, нами исследована *а* при 293 К и *Р* = 0,101 МПа. Для этого использована экспериментальная установка, работающая методом лазерной вспышки [13]. Результаты расчета и эксперимент в пределе погрешности опыта совпадают до 3 %.

Как видно из вышеприведенного, на данные по теплофизическим свойствам растворов существенно влияет растворитель, т.е. дистиллированная и водопроводная вода.

Теплопроводность водных растворов герметика впервые исследована в диапазоне изменения температуры 293-573 К и давления 0,101-29,25 МПа. В растворах масса герметика изменялась в диапазоне 2-12 г. [14].

Измерения теплопроводности исследуемых растворов проводились на экспериментальной установке, приведенной в работе [15,16]. Для подтверждения достоверности полученных данных по теплопроводности, исследуемые растворы измерены в диапазоне давлений 0,101-29,25 МПа при температуре 293К.

Полученные экспериментальные данные по теплопроводности и удельная изобарная теплоемкости системы вода+герметик (водопроводная вода и дистил-лированная вода) приведены в табл.7-11. Как видно из табл. 7-9, теплопроводность исследуемых растворов с ростом температуры до 413 К увеличивается, а затем уменьшается. Согласно экспериментальным данным, теплопроводность исследуемых растворов с повышением давления увеличивается. Удельная изобарная теплоемкости исследуемых растворов с увеличением температуры растет, а увеличение давления уменьшает теплоемкости этих растворов (табл.10-11).

Таблица 7

Теплопроводность ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)) системы вода - герметик (200г. H_2O + 2г. герметик) в зависимости от температуры и давления

Т, К	Давление *Р*, МПа						
	0,101	4,91	9,61	14,52	19,43	24,34	29,25
293	622	631	643	651	661	672	689
313	641	650	660	672	681	688	697
333	662	669	680	690	699	704	712
353	677	686	693	704	710	717	723
373	689	695	703	712	719	725	731
393	696	703	711	719	724	731	737
413	700	705	714	722	728	734	741
433		700	709	717	724	731	736
453		692	700	707	717	724	730
473		680	688	695	705	713	721
493		668	676	684	693	703	713
513		654	665	673	682	692	703
533		641	652	661	671	681	694
553		629	640	650	660	671	683
573		616	628	638	649	660	675

Таблица 8

Теплопроводность ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)) системы вода - герметик (200г. H_2O + 4г. герметик) в зависимости от температуры и давления

Т, К	Давление *Р*, МПа						
	0,101	4,91	9,61	14,52	19,43	24,34	29,25
293	640	648	660	669	681	689	698
313	659	668	680	689	697	707	714
333	677	684	696	707	711	720	729
353	690	701	709	714	723	730	738
373	706	713	715	722	730	739	746

393	712	720	725	732	737	743	750
413	717	724	729	734	741	746	752
433		719	725	732	738	742	749
453		710	718	726	733	738	745
473		700	708	717	724	731	737
493		690	698	708	717	723	730
513		680	687	699	708	715	723
533		670	679	690	700	708	716
553		659	669	681	692	701	709
573		647	658	672	683	694	702

Таблица 9

Теплопроводность ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)) системы вода - герметик (200г. H_2O + 6г. герметик) в зависимости от температуры и давления

T, К	Давление *P*, МПа						
	0,101	4,91	9,61	14,52	19,43	24,34	29,25
293	664	675	683	692	700	708	717
313	680	689	696	704	713	721	729
333	694	703	711	717	726	732	742
353	710	717	723	730	737	745	753
373	721	729	735	742	748	754	762
393	730	737	743	749	755	762	770
413	738	742	748	754	759	765	774
433		738	745	752	757	762	769
453		730	737	744	750	757	762
473		717	725	733	740	748	754
493		702	712	721	730	739	746
513		688	699	710	720	728	737
533		674	686	698	709	720	729
553		660	674	687	700	710	721
573		645	660	675	690	701	712

Таблица 10

Удельная изобарная теплоемкость (C_p, Дж/(кг·К)) системы вода -герметик (200г. H_2O + 2 г. герметик) в зависимости от температуры и давления

T, К	Давление *P*, МПа						
	0,101	4,91	9,61	14,52	19,43	24,34	29,25
293	720	700	680	660	620	600	580
313	920	840	800	740	700	660	620
333	1160	920	840	780	740	700	660
353	1440	1260	1250	1160	1020	940	860
373	1850	1650	1450	1300	1208	1186	1120
393	2440	2200	1860	1740	1660	1580	1460
413	2600	2340	2080	2000	1900	1780	1680
433		2600	2400	2300	2180	2000	1900
453		2900	2760	2650	2420	2350	2200
473		3250	3050	2900	2750	2630	2500
493		3600	3400	3200	2940	2830	2730
513		3900	3680	3500	3200	3100	2960
533		4200	4000	3840	3700	3600	3400
553		4600	4300	4160	4000	3800	3620
573		4860	4600	4480	4300	4100	3800

Таблица 11

Удельная изобарная теплоемкость (C_p, Дж/(кг·К)) системы вода - герметик (200г. H_2O + 4г. герметик) в зависимости от температуры и давления

T, К	Давление P, МПа						
	0,101	4,91	9,61	14,52	19,43	24,34	29,25
293	700	680	660	640	600	580	560
313	880	800	740	680	650	630	610
333	1100	900	860	800	740	700	620
353	1420	1300	1200	1120	1000	900	840
373	1800	1600	1500	1460	1280	1200	1080
393	2100	1900	1700	1600	1380	1320	1280
413	2380	2100	2000	1910	1800	1630	1500
433		2440	2300	2200	2050	1920	1800
453		2760	2700	2500	2360	2160	2090
473		3120	2940	2800	2620	2500	2260
493		3500	3280	3100	2930	2800	2600
513		3830	3600	3400	3260	3040	2900
533		4080	3820	3700	3520	3400	3200
553		4480	4200	4000	3800	3640	3400
573		4800	4500	4330	4000	3820	3720

Для обобщения экспериментальных данных по теплофизическим, свойствам водных растворов герметика, при атмосферном давлении в зависимости от температуры, нами использованы следующие функциональные зависимости:

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \tag{13}$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \tag{14}$$

$$\frac{C_p}{C_p^*} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \tag{15}$$

$$\frac{a}{a_1} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \tag{16}$$

где λ, ρ, C_p, a - теплопроводность, плотность, удельная изобарная теплоемкость, температуропроводность, исследуемых растворов при температурах T и T_1: $T_1 = 413$ К.

Методика обобщения экспериментальных данных по теплофизическим свойствам жидкостей, газов, твердых тел, растворов и др. успешно использована многими авторами, как [15,21 и др.]. Выполнимость зависимостей (13)-(14) для исследуемых растворов показана на рис.4-5., из которых видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются вдоль общих кривых и прямых.

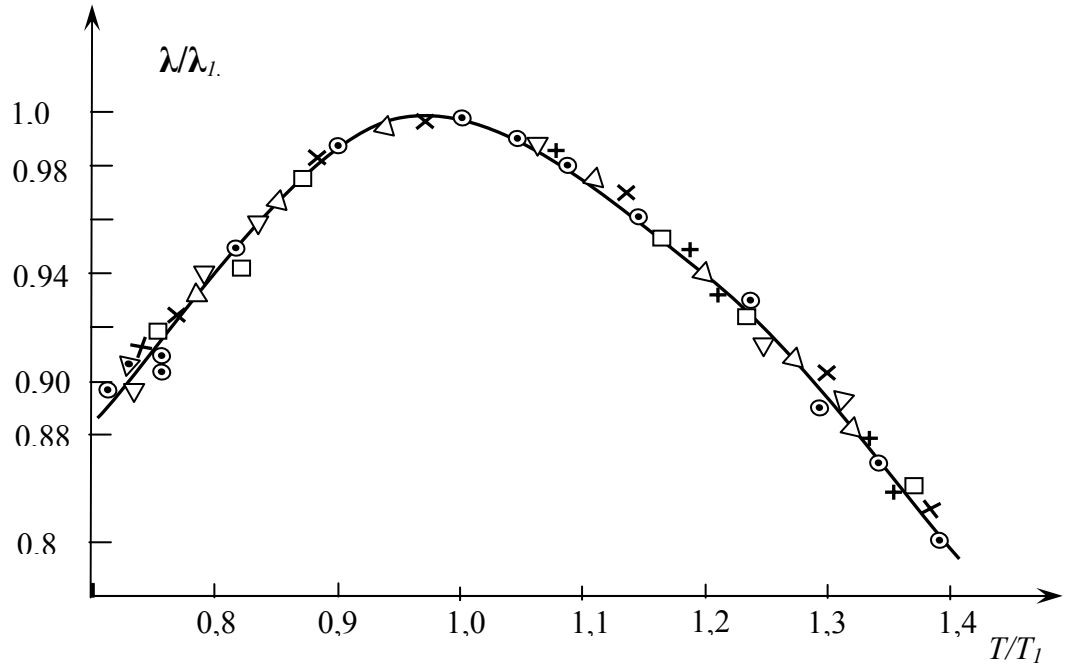


Рис. 4. Зависимость относительной теплопроводности $\frac{\lambda}{\lambda_1}$ от относительной температуры $\frac{T}{T_1}$ для исследуемых растворов на линии насыщения: 1–образец №1; 2–образец №2; 3–образец №3; 4–образец №4; 5–образец №5; 6–образец №6.

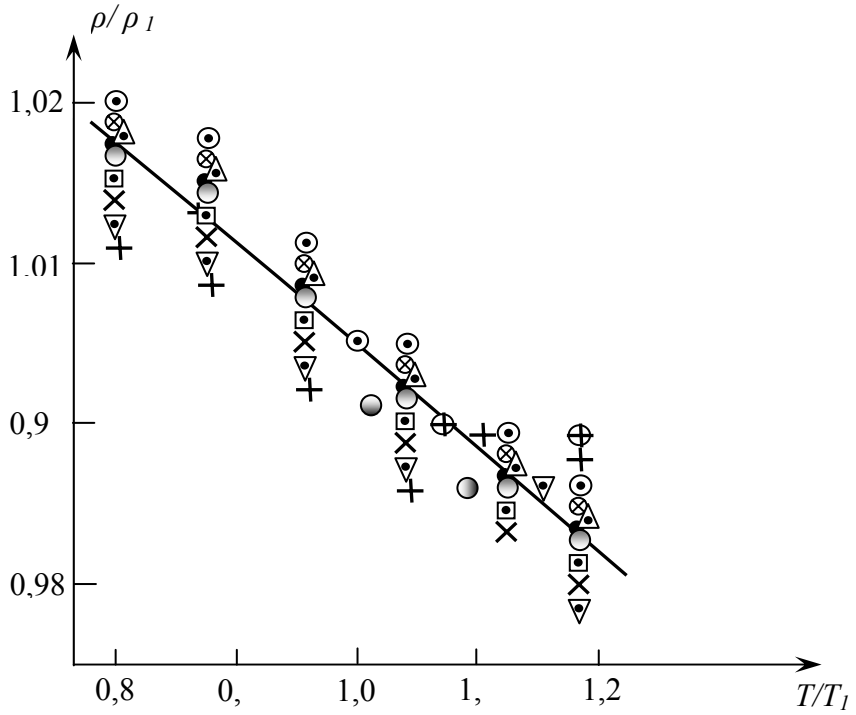


Рис. 5. Зависимость относительной плотности $\frac{\rho}{\rho_1}$ от относительной температуры $\frac{T}{T_1}$ для растворов системы вода - герметик: 1–образец №1; 2–образец №2; 3–образец №3; 4–образец №4; 5–образец №5; 6–образец №6.

Литература

1. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – Л.: Энергия, 1973. – 142 с.
2. Мустафаев Р.А. Теплофизические свойства углеводородов при высоких параметрах состояния. – М., 1980. – 296 с.
3. Маджидов Х., Двойкин Е.П., Богданов А.И., Зубайдов С., Сафаров М.М. Экспериментальная установка для измерения теплопроводности жидкостей методом монотонного разогрева. Приборостроение, 1989. Т. 32. - № 12. – С. 78-81.
4. Мустафаев Р.А., Ганиев Д.К., Рагимов Р.С. Экспериментальное исследование P-λ-T зависимости динонилового эфира янтарной кислоты в широком интервале параметров состояния: Тезисы докладов. 9-ая теплофизическая конференция СНГ. Махачкала, 24-28 июня 1992 г. – С. 68.
5. Мустафаев Р.А. Метод монотонного нагрева для исследования теплопроводности жидкостей, паров и газов при высоких температурах и давлениях: Сб. по теплофизическим свойствам жидкостей. – М.: Наука, 1973. – С. 112-117.
6. Мустафаев Р.А., Байрамов Н.М., Гусейнов М.А. Теплофизические свойства кап-роатов при высоких параметрах состояния: Тезисы докладов. 9-ая теплофизическая конференция СНГ. Махачкала, 24-28 июня 1992 г. – С. 119.
7. Омаров А.М., Гасанбеков Г.М. Теплопроводность и термо-эдс твердых растворов La_2S_3-Gd_2S_3: Тезисы докладов. 9-ая теплофизическая конференция СНГ. Махачкала, 24-28 июня 1992 г. – С. 198.
8. Груздев В.А., Веслогузов Ю.А., Коваленко Ю.А., Комаров С.Г. Автоматизиро-ванный Cλ-калориметр: Тезисы докладов. 9-ая теплофизическая конференция СНГ. Махачкала, 24-28 июня 1992 г. – С. 225.
9. Арсланов Дж.Э., Гасанов С.А. Теплопроводность полупроводниковых соединений $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$: Тезисы докладов. 9-ая теплофизическая конференция СНГ. Махачкала, 24-28 июня 1992 г. – С. 238.
10. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
11. Загеров А.Р., Тарзиманов А.А., Шарафутдинов Р.А. Измерение теплопроводности жидкостей в потоках методом импульсно нагреваемой проволоки: Тезисы докладов. 2-ая международная теплофизическая школа. Тамбов, 25-30 сентября 1995 г. – С. 226.
12. Мустафаев Р.А., Гараджаев Б.Г., Рагимов Р.С. Экспериментальное исследование и методика расчета теплопроводности органических жидкостей в диапазоне температур 300-600^{0}К и давлений 0,1-98,0 МПа: Теплофизические свойства ве-ществ. Труды VIII всесоюзной конференции. Часть 1. Новосибирск. 1989. С. 175-180.
13. Волькенштейн В.С. Скоростной метод определения теплофизических характе-ристик материалов. – Л.: Энергия, 1971. – 145 с.
14. Шашков В.С. О некоторых методах определения теплофизических характеристик материалов при комнатных и средних температурах //Инженерно-физический журнал. – 1961. - №9. – С. 356-360.
15. Бегункова А.Ф. Прибор для быстрых испытаний теплопроводности изоляционных материалов //Заводская лаборатория. – 1952. – Т. XVIII. - №10. – С. 1260-1262.
16. Курепин В.В., Платунов Е.С. Приборы для исследования теплопроводности и теплоемкости в режиме монотонного разогрева //Известия вузов. Приборостроение. – 1966. – Т. IX. - №3. – С. 127-130.
17. Пак М.И., Осимова В.А. Квазистационарный метод комплексного определения теплофизических свойств твердых тел в широком температурном интервале //Теплоэнергетика. – 1967. - № 6. – С. 73-76.
18. Фукс Л.Т., Шмандина В.Н. Метод комплексного определения теплофизических свойств //Известия вузов. Энергетика. – 1970. - № 2. – С. 124-126.

19. Харламов А.Г. Измерение теплопроводности твердых тел. – М.: Атомиздат, 1971. – 153 с.
20. Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н. Методы определения теплопро-водности и температуропроводности. – М.: Энергия, 1973. – 335 с.
21. Safarov M.M., Zaripova M.A., Sweda I. Thermal conductivity and acoustic. Properties of hydrazine of deferent temperatures and Pressure. 25 ITCC/11 ITEC. Ann Arbor, USA. June (13-16) 1999. p. 321.
22. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. – М.: ГИТЛ, 1954. – 408 с.
23. Теплотехнический справочник /Под общ. Ред. В.Н. Юренева и П.Д. Лебедева. Т.2. – М.: Энергия, 1976. – 896 с.

УДК 536.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛИРУЮЩИХ ТЕПЛОПРОВОДНЫХ СИЛИКОНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. В. Баранов[2)], Т. Г. Королькова[1)], А. В. Апальков[1)], В. И. Коваленко[1)], Е. Ю. Ивашко (Михеева)[2)]

1) Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
Россия, г. Москва
2) Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

В электронике, электротехнике, приборостроении все большее значение придается вопросам надежности работы различных приборов, устройств и систем, которые могут достигаться их полимерной защитой и герметизацией с использованием специальных прочных и эластичных полимерных материалов с высокими электроизоляционными и теплопроводными свойствами.

Во ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС на протяжении ряда лет проводятся различные исследования по созданию новых кремнийорганических одно- и двухкомпонентных композиций холодной вулканизации с высокими теплофизическими и эксплуатационными характеристиками. В данных композициях в качестве полимерной основы используются наиболее доступные низкомолекулярные полидиметилсилоксановые (силиконовые) каучуки. Для достижения высоких физико-механических характеристик и специальных эксплуатационных свойств композиционного материала в силиконовый полимер вводятся различного вида мелкодисперсные наполнители, отличающиеся структурой, размерами и формой частиц, степенью агрегации, характером их взаимодействия на границе раздела фаз в получаемых гетерогенных полимерных композициях. Основными используемыми наполнителями являются двуокись кремния, окись цинка, двуокись титана, нитрид алюминия, нитрид кремния.

Теплофизические, электроизоляционные и физико-механические свойства самоотверждающихся кремнийорганических теплопроводных клеев-герметиков марок «Эласил», выпускаемых ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, приведены в табл. 1.

Однако, в настоящее время, поставляемые нам исходные наполнители своими характеристиками отличаются друг от друга по требуемым параметрам химического, гранулометрического состава и дисперсности, что приводит к необходимости изменения рецептурного состава композиций и технологических параметров получения теплопроводных эластомеров. Эти вынужденные изменения в процессе производства композиций существенно влияют на их теплофизические и прочностные характеристики, что приводит к необходимости их постоянного контроля. В результате проведенных в последнее время исследований, для нас наиболее технологичным оказалось использование таких наполнителей, как окись цинка импортного производства фирмы «OXIZINC AGALSA S.L.U», опытные партии порошков нитрида алюминия и кремния, получаемые методом самораспыляющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). Исследование гранулометрического состава формы и размера частиц на лазерном анализаторе CIS-100 используемых нами наполнителей показали, что окись цинка имеет удлиненные частицы по форме близкие к параллелепипедной с размерами 0,7 ÷ 1,0 мкм. Опытные партии порошков нитрида алюми-

ния СВС имеют сферические частицы с размерами 0,7 ÷ 20,0 мкм, а нитрид кремния СВС представляет собой пластинчатые частицы, сгруппированные в отдельные пакеты с размерами 10,0 ÷ 20,0 мкм.

Таблица 1.

	Наименование характеристик	**«Эласил 137-182»** ТУ 6-02-1-015-89	**«Эласил 137-242»** ТУ6-02-1-029-91	**«Эласил 137-83»** ТУ6-02-1-029-91
1.	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, при (20 ±2) ^{o}C, не менее	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$
2.	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^{6} Гц, при (20 ±2) ^{o}C, не более	0,009	0,004	-
3.	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^{6} Гц, при (20 ± 2) ^{o}C, не более	5,0	4,5	4,0
4.	Электрическая прочность, кВ/мм, при (20 ± 2) ^{o}C, не менее	7,0	15,0	7,0
5.	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	1,6÷1,8	1,5÷1,7	0,8
6.	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	20,0	20,0	200,0
7.	Предел прочности при сдвиге, МПа (кгс/кв.см), не менее	1,0 (10)	1,0 (10)	1,0 (10)
8,	Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/кв.см), не менее	2,5 (25)	-	2,0 (20)
9.	Интервал рабочих температур, °С	(-60)÷(+200)	(-60)÷(+200)	(-60)÷(+250)

Известно, что при одинаковом обьемном наполнении теплопроводность вулканизатов композиций с окисью цинка выше, чем композиций с наполнителями, имеющими более высокие значения коэффициента теплопроводности. Возможно, это обьясняется наличием в окиси цинка частиц удлиненной формы, которые создают более развитую пространственную коагуляционную структуру из частиц наполнителя. Такая пространственная структура, по-видимому, становится «каркасом», по которому осуществляется интенсивный перенос теплового потока (импульса). Использование бинарных смесей теплопроводных наполнителей с близкими по размеру, но различной формой частиц, позволяет значительно увеличить теплопроводность тонкослойных силиконовых композиций за счет лучшего взаимного проникновения частиц друг в друга в матрице полимера. В наших композициях вулканизатов «Эласила 137-182» удалось получить максимальную теплопроводностью 1,8 Вт/(м·К), по-видимому, за счет создания пространственной структуры с более плотной «упаковкой» сферических частиц нитрида алюминия с размерами 0,7 ÷ 20,0 мкм более мелкими удлиненными частицами окиси цинка с размером 0,7 ÷ 1,0 мкм.

Проведение дальнейших исследований по улучшению теплопроводности композиционных эластомеров с плотными пространственными структурами наполнителей потребовало разработки и создания измерителя теплопроводности нового поколения.

Такой автоматизированный прибор ИТС–λ–20 был разработан в межфакультетской учебной лаборатории «Инновационные технологии» СПбГУНиПТ. Он имеет настольное исполнение и включает в себя два электрически связанных блока, состоящих из тепловой

ячейки и контроллера *2* (рис. 1). Контроллер разработан коллективом ООО «ЛМТ» по техническому заданию лаборатории и обеспечивает автоматизацию опыта. Тепловая ячейка, в вою очередь, состоит из основания *1* и съемного верхнего блока (колпака) *3*.

Основные элементы тепловой ячейки находятся в съемном колпаке *3*. Это электрический нагреватель, теплоизоляционная прослойка и температурный датчик.



Рис. 1. Внешний вид прибора

В основе принципа действия данного прибора лежат закономерности регулярного теплового режима. Тепловая модель выбранного метода измерения и распределение температурных полей основных элементов тепловой ячейки показаны на рис. 2. Сущность данного метода заключается в том, что образец *1* состоит в тепловом контакте с металлическим ядром *2*, в котором находится электрический нагреватель *5*. С противоположной стороны нагревателя располагается тонкая теплоизоляционная прослойка *3*, обеспечивающая выгодное соотношение между тепловыми потоками через образец и саму прослойку. Нижняя рабочая грань образца контактирует с внешней изотермической средой *4*. В процессе измерения на нагревателе выделяется тепловой поток заданной мощности, которая в ходе опыта поддерживается постоянной. С помощью термодатчика регистрируется температура нагревателя $t_1(\tau)$, отождествляемая с температурой $t(\tau)$ контактирующей с ним грани образца. В качестве датчика температуры используется односпайная дифференциальная термопара, изготовленная из манганина и константана. Образцы исследуемого материала должны быть изготовлены в виде дисков диаметром $(30 \pm 0{,}1)$ мм и толщиной $h = (5{,}0 \div 15 \pm 0{,}1)$ мм.

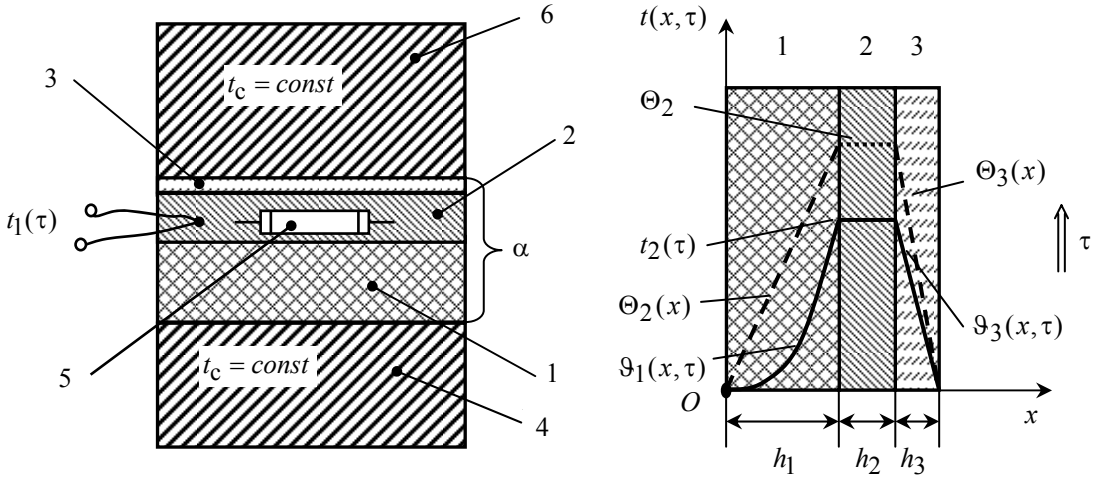


Рис. 2. Тепловая модель метода и распределение температурных полей в основных элементах тепловой ячейки

Для определения теплопроводности исследуемого материала высотой h и площадью поперечного сечения S была использована математическая модель, включающая дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial^2 t_1}{\partial x^2} = \frac{1}{a_1} \cdot \frac{\partial t_1}{\partial \tau}; \tag{1}$$

выбраны краевые условия

$$t_1(0,\tau) = 0; t_1(h_1,\tau) = t_2(\tau); t_3(h_1 + h_2,\tau) = t_2(\tau); t_3(h_1 + h_2 + h_3,\tau) = 0;$$

$$\lambda_1 S \cdot \frac{\partial t_2(x,\tau)}{\partial x} = W_2 - C_2 \frac{\partial t_2}{\partial \tau} - K_3 t_2(\tau); \tag{2}$$

и приняты допущения

$$\frac{\partial t_2}{\partial x} = \frac{\partial t_2}{\partial \tau} = 0; \frac{\partial^2 t_2}{\partial x^2} = 0; W_2 = \text{const}; t_c = \text{const}; \lambda_1 = \text{const}, \tag{3}$$

где h – высота образца, м; λ_1 – теплопроводность исследуемого материала, Вт/(м·К); S – площадь поперечного сечения образца, м^2; C_2 – теплоемкость ядра, Дж/К; W_2 – мощность нагревателя, Вт; t_1, t_2, t_3, – температура образца, тепловой изоляции и окружающей среды, соответственно, °С; K_3 – тепловая проводимость теплоизоляционной прослойки, Вт/К.

С помощью данной математической модели были получены расчетные соотношения для определения теплопроводности твердых материалов

$$\lambda_s = \frac{h}{\frac{S}{W_2 / \Theta - K_n(h)} - 2P_k}, \tag{4}$$

где $K_n(h)$ – тепловая проводимость ячейки, учитывающая влияние тепловых потерь через теплоизоляционную прослойку и теплообмен через боковые грани образца, Вт/К; $2P_k$ – контактное сопротивление, м^2·К/Вт.

Параметры $K_n(h)$ и $2P_k$ являются постоянными тепловой ячейки и определяются в градуировочных опытах на материалах с хорошо изученными теплофизическими свойствами (полиметилметакрилат, кварцевое стекло). На образцы из полиметилметакрилата и кварцевого стекла были получены свидетельства о поверке в ФГУП Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии им. Д.И. Менделеева.

С помощью данного прибора были проведены измерения теплопроводности эластичных силиконовых материалов «Эласил 137-182» , «Эласил 137-242», «Эласил 137-83», при этом использовали отвержденные образцы исследуемого материала в виде диска диаметром 15,0 ± 1,0мм и высотой 5,0 ± 1,0 мм. Результаты измерений приведены в табл. 2. Относительная погрешность измерений составляет 3 ÷ 5 %.

Возможность сохранения в памяти компьютера всех параметров измерения теплопроводности испытуемых образцов особенно важна для проведения серии испытаний при выполнении научной работы. Следует отметить, что новая методики определения теплопроводности образцов на приборе ИТС–λ–20 позволяет оперативно проводить измерения теплопроводности различных композиционных силиконовых материалов, продолжительность одного опыта составляет не более 20 минут. Это значительно облегчает технологическую задачу корректировки рецептур композиций для достижения максимально возможных значений теплофизических характеристик и обеспечивает возможность стабильного выпуска партий продукции клея-герметика марок «Эласил 137-182», «Эласил 137-242», «Эласил 137-83».

Таблица 2

Образец	**$\lambda_{изм}$, Вт/(м·К)**	**$\lambda_{спр}$, Вт/(м·К)**
Полиметилметакрилат ГОСТ 17622–72	0,196	0,196 [1], [4]
Оптический плавленый кварц ГОСТ 161130–79	1,32	1,350 [1], [2]
Оптическое стекло ТФ1 ГОСТ 13659–78	0,704	0,699 [1], [3]
Сплав ВТ6 ГОСТ 19807–74	7,10	6,825 [1]
Паста теплопроводная кремнийорганическая 131-179 ТУ 6-02-1-342–86	1,901	–
Паста теплопроводная кремнийорганическая КПТ-8 ГОСТ 19783-74	0,806	0,8[1]
Клей-герметик кремнийорганический тепло-прводный «Эласил 137-182» ТУ 6-02-1-015-89	1,800	–
Клей-герметик кремнийорганический тепло-прводный « Эласил 137-242» ТУ6-02-1-029-91	2,093	–
Клей-герметик кремнийорганический « Эласил 137-83» ТУ6-02-1-029-91	0,821	–

Использование для аналитической работы прибора ИТС–λ–20 позволяет увеличить эффективность проведения дальнейших научно-исследовательских работ по выпуску новых диэлектрических материалов с повышенными теплопроводными характеристиками, которые необходимы для обеспечения эффективного отвода тепла в современных элементах электронной, компьютерной и специальной техники.

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.

2. *Баранов И.В.* Теория, методы и средства комплексного исследования теплофизических свойств в режиме разогрева–охлаждения: Дис. докт. тенх. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007.

3. *Кондратьев Г.М.* Тепловые измерения – М.; Л.: ГНТИ, 1957.

4. Сычев В.В., Александров А.А., Ершова С.А. ГСССД 8-86. Таблицы стандартных справочных данных. – М: Изд-во стандартов, 1978.

5. Паста кремнийорганическая теплопроводная. Технические условия: ГОСТ 19783–74., – М:, Изд-во стандартов, 1982.

6. Пластмассы. Метод определения теплопроводности: ГОСТ 23630.2-79., – М:, Изд-во стандартов, 1979.

7. М.В.Соболевский, О.А.Музовская, Г.С.Попелева Свойства и область применения кремнийорганических продуктов – М, изд-во «Химия» 1975.

УДК 536.22+532.133

ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕНОСНЫХ СВОЙСТВ ХЛАДАГЕНТОВ НА ПОГРАНИЧНЫХ ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА

Арутюнов Б. А., Арутюнов А. Б., Аушева Е. В.

Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва

Разработка метода основана на фундаментальных положениях термодинамики: принципе минимальности характеристических функций. Для получения обобщенных зависимостей свойств веществ в приведенной форме в качестве масштаба приведения обычно используют параметры критической точки или характеристические масштабы, полученные из тех параметров [1,2]. При этом решении задачи обобщения становятся параметрическими (критериальными). Естественно беспараметрические соотношения между приведенными свойствами и переменными задачи можно получить только если масштабы приведения соответствуют наиболее устойчивому состоянию в пространстве p-v-T. Поэтому необходимо в пространстве p-v-T найти такое состояние, которому отвечал абсолютный минимум характеристической функции. Задача существенно упрощается, если поиск масштабного состояния вести в области фазовых переходов, в частности, жидкость-пар. Упрощение связано наличием однозначной связи между p и T, Δv и Δs. В этом случае число переменных уменьшается. Кроме того, при исследовании изменения свойств при фазовом переходе в приведенной форме, где искомой величиной и аргументом являются разности свойств на пограничных линиях может привести к беспараметрическим соотношениям.

Таким образом, обобщенные приведенные зависимости можно записать в виде:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_к} = f\left(\frac{\Delta v}{\Delta v_к}\right) \tag{1}$$

или

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_к} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s_к}\right) \tag{2}$$

где $\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_к}$ – разности искомых свойств при любых температурах от тройной до критической и при температуре в масштабной точке;

$\frac{\Delta v}{\Delta v_к}$ - разности объемов на пограничных линиях при любой температуре от тройной и критической температурах и при температуре в масштабной точке;

$\frac{\Delta s}{\Delta s_к}$ - разности энтропии на пограничных линиях при любой температуре от тройной и критической температурах и при температуре в масштабной точке.

В работе [3] было показано, что в области фазового перехода жидкость-пар существует температура, при которой значение изменения свободной энергии принимает абсолютное минимальное значение, отвечающее наиболее устойчивому состоянию. Особенностью этой температуры является прямая ее связь с T_k, которую можно представить в виде:

$$T_m = kT_k. \tag{3}$$

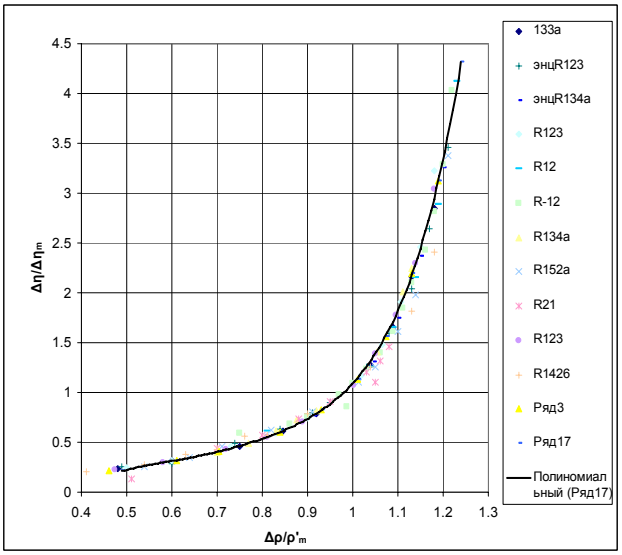


рис. 1

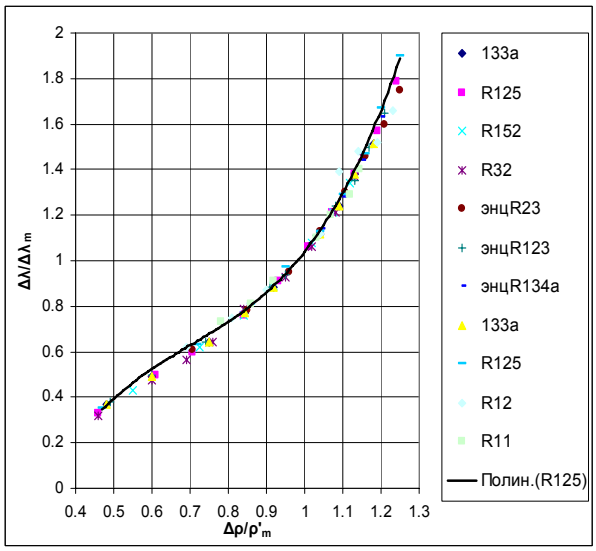


рис. 2

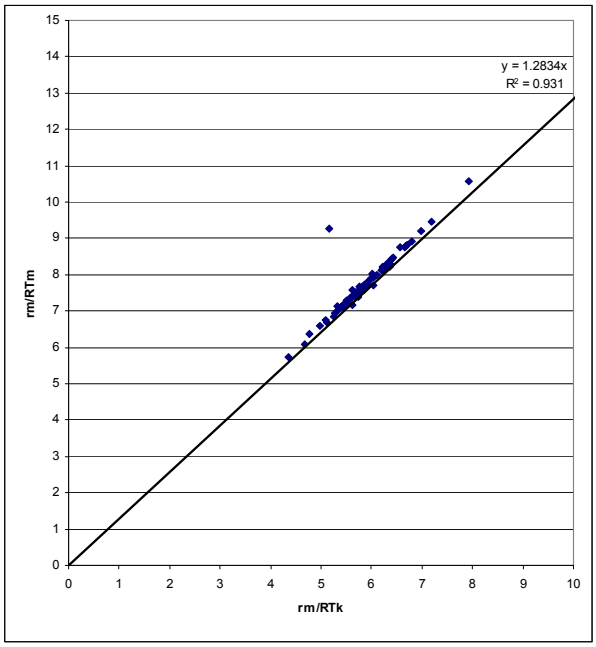


рис. 3

Сопоставление T_m и T_k позволило определить коэффициент пропорциональности в соотношении (3). Оказалось, что связь между T_m и T_k линейная, а k в среднем равен 0,76 с разбросом в 2%. Учитывая, что погрешность определения T_k не ниже 3%, можно считать совпадение достаточно хорошим.

Выбор изменения параметров в точке максимума свободной энергии в качестве масштабов приведения позволило авторам работы [3] получить обобщенные зависимости для термодинамических свойств (разности энтропии, поверхностного натяжения) для большого количества различных веществ.

В настоящей работе предпринята попытка распространить полученный в статье [3] метод обобщенных зависимостей на переносные свойства фреонов. Была проведена обработка существующих экспериментальных данных в виде:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta\eta_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_m}\right) \tag{4}$$

и

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\rho'_m}\right) \tag{5}$$

где $\Delta\eta = \eta' - \eta''$ - разность вязкости при различных T_s на пограничных линиях насыщения; $\Delta\eta_m = \eta'_m - \eta''_m$ - разность вязкости при T_s=T_m на пограничных линиях насыщения; $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ - разность теплопроводности при различных T_s на пограничных линиях на-

сыщения; $\Delta\lambda_m = \lambda'_m - \lambda''_m$ - разность теплопроводности при T_s=T_m на пограничных линиях насыщения; $\Delta\rho = \rho' - \rho''$ - разность плотности при различных T_s на пограничных линиях насыщения; ρ'_m - плотность жидкости на пограничных линиях насыщения при T_s=T_m; T_s – температура фазового перехода; T_m – температура, при которой изменение свободной энергии фазового перехода принимает абсолютно минимальное значение.

Результаты обработки экспериментальных данных [5÷20] в виде (4) для разности вязкости и (5) для разности теплопроводности на линиях насыщения приведены на рис. 1 и рис. 2. Как видно из рис.1 и рис.2, наблюдается хорошее совпадение приведенных разностей вязкости и приведенных разностей теплопроводности для различных веществ от приведенной разности плотностей.

Максимальное отклонение от среднего значения не превышает $\pm 5\%$.

Таким образом, результаты, полученные в работе [3] и в настоящей работе, подтверждают обоснованность выбора масштабов для построения обобщенных зависимостей не только для термодинамических, но и для переносных свойств веществ.

Результаты, полученные с помощью соотношений (1), (2) мало информативны, с практической точки зрения интерес представляют зависимости переносных свойств веществ от переменных задачи на пограничных линиях насыщения жидкость-пар, то есть соотношение вида:

$$\frac{\chi'}{\chi'_m} = f\left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right) \text{ или } \frac{\chi'}{\chi'_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \qquad (6)$$

и

$$\frac{\chi''}{\chi''_m} = f\left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right) \text{ или } \frac{\chi''}{\chi''_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \qquad (7)$$

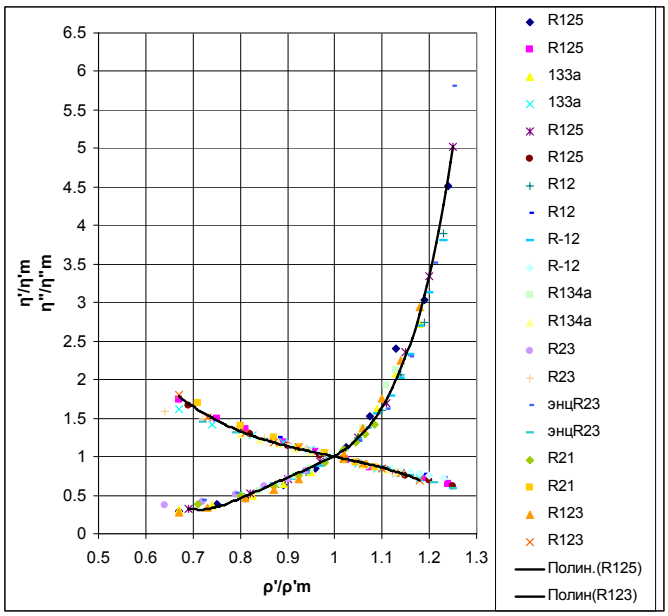


рис.4

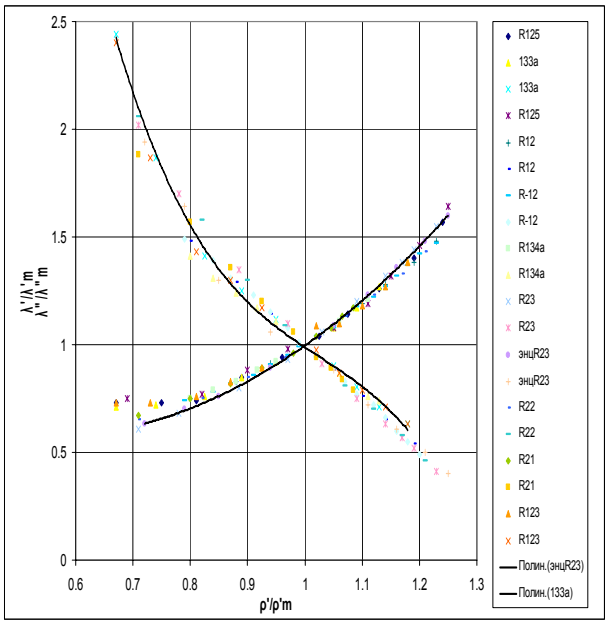


рис.5

Была проведена оценка погрешности $\frac{\rho'}{\rho'_m}$ с шагом равным 0.1. Выяснилось, что погрешность не более 5 %.

Соотношения (6), (7) с аргументами в виде приведенных температур предпочтительны в связи с тем, что традиционно экспериментальные изменения свойства вещества проводятся в зависимости от температуры. Но даже в этих случаях неизвестными в этих соотношениях остаются масштабы приведения χ'_m, χ''_m, T_m (ρ_m). Что касается T_m, то ее можно определить из соотношения (3).

Таким образом, при наличии функции (расчетной или экспериментальной) $\rho`(T)$ можно определить $\rho`_m$.

Что касается масштаба приведения для переносных свойств, то при наличии соотношений (3), (4), $(7 \div 10)$ для их определения достаточно экспериментальное значение искомого свойства при заданной температуре или плотности.

Сопоставление результатов обработки экспериментальных данных при выборе в качестве приведенной переменной T/T_m и $\rho`/\rho`_m$ показало, что наилучшая сходимость экспериментальных данных получается, если в качестве переменной выбирается $\rho`/\rho`_m$.

Попытка получить универсальные зависимости приведенных свойств на линиях насыщения от приведенной плотности показали, что обобщенные соотношения получаются для отдельных групп соединений: алканы, их изомеры, алкены, бензольная группа, спирты, галогенозамещенные соединения. На *рис.*$3 \div$ *рис.*6 представлены результаты обработки $(7 \div 10)$

Как видно из *рис. 4 ÷ рис. 5* для вязкости и теплопроводности на линиях насыщения в зависимости от $\rho`/\rho`_m$ наблюдается хорошее соотношение экспериментальных данных.

Полученные результаты показывают, что разработанный метод является универсальным и применим как для термодинамических, так и для переносных свойств. Он отличается высокой степенью согласованности экспериментальных данных и расчетных, полученных с помощью соотношений (3), (4), $(7 \div 10)$. Отличительной особенностью метода является беспараметричность соотношений, полученных на базе фундаментальных основ термодинамики.

Литература

1. Гухман А.А., Зайцев А.А. Обобщенный анализ. М.: Факториал, 1998.-с.135-145
2. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. / Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.-Л.: Химия, 1982.-592 с.
3. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Исследование термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар М.: Вестник МИТХТ, 2010, т.5, №2.-с.18-24.
4. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ: / Справочник. М.:1972.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. / Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А. и др. // М.: Энергоиздат., 1990,-352 с.
6. Теплофизические свойства фреонов. Т.1: Фреоны метанового ряда (фреоны 20, 21, 22, 23) (В.В. Алтунин, В.З. Геллер, Е.К. Петров и др.): под ред. С.Л. Ривкина. – М.: Издательство стандартов, 1985,-264 с.
7. Максимов Б.Н. Справочник: Промышленные фторорганические продукты. / Максимов Б.Н, Барабанов В.Г, Сергушкин И.Л. и др. // Спб: Химия, 1996,-554с.
8. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып.2: Фреон 22. – М.: Издательство стандартов, 1978,-590 с.
9. Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 142 и 502 – М.: ВНИХИ, 1979,-50с.
10. Перельштейн И.И. Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 12, 13, 22. – М.: ВНИХИ, 1971,-90 с.
11. Богданов С.Н. Справочник: Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. / Богданов С.Н., Бурцев С.И., Иванов О.П. и др.// СПб.: СПбГАХПТ, 1999,-320 с.
12. Машиносторение. Энциклопедия. Том 1-2. М.: Машиностроение, 1999, с. 208-283.

УДК 536.42:621.59

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ШУГООБРАЗНЫХ КРИОПРОДУКТОВ

Арсланова С. Н.

Национальный исследовательский университет КГТУ им.А.Н.Туполева
Россия, г. Казань

Аннотация. Предложен термодинамический способ определения соотношения фаз и плотности шугообразной среды - равновесной смеси твердой, жидкой и газообразной фаз. В способе осуществляется уменьшение количества фаз путем изохорного подвода тепла и плавления твердой фазы. Рассмотрены варианты осуществления способа для однокомпонентной шуги и шуги, находящейся под давлением другого газа.

Введение. В настоящее время во многих странах мира проводятся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, связанные с постепенной заменой топлив нефтяного происхождения альтернативными криогенными топливами на основе природного газа и водорода. Наилучшими массогабаритными характеристиками обладают системы хранения криогенных веществ в жидком виде. Разработаны опытные образцы ракетно-космической, авиационной, наземной транспортной техники, использующей жидкий водород (ЖВ) и сжиженный природный газ (СПГ). Развиваются танкерные перевозки СПГ и других сжиженных газов, предложены проекты трубопроводного транспорта СПГ. Доказана экономическая целесообразность создания систем резервирования газа и газоснабжения населенных пунктов на основе СПГ.

СПГ и ЖВ являются криогенными веществами сравнительно малой плотности, что требует применения теплоизолированных емкостей больших габаритов. Несмотря на значительные достижения в области создания и эксплуатации криогенного оборудования, потери криогенных топлив на всех этапах обращения с ними остаются значительными. Из опыта аэрокосмической отрасли известно, например, что даже в лучших космических центрах потери ЖВ достигают 30 % [1]. При использовании на наземном транспорте потери криогенных топлив еще выше и доходят до 50 %. Наибольшие потери возникают при транспортировке, передаче в стационарные емкости и при выдаче топлива потребителю. Расширение сферы применения различных криогенных веществ требует создания экономичных технологий их использования и учета.

Шугообразное состояние – перспективный способ хранения криогенных веществ. Характеристики систем хранения, передачи и использования криогенных веществ можно существенно улучшить, если перевести вещество в частично отвержденное (шугообразное) состояние. Шугообразное вещество представляет собой равновесную смесь твердой, жидкой и газообразной фаз. Перевод криогенных веществ в шугообразное состояние позволяет существенно увеличить время бездренажного хранения и сократить потери криопродукта так как прежде, чем начнет испаряться жидкость, должна расплавиться твердая фаза. Кроме того, для нормальных веществ плотность шуги выше плотности жидкости, поэтому потребуется меньший объем хранилища.

Область шугообразного состояния однокомпонентного вещества отображается в координатах удельный объем (v) – внутренняя энергия (u) частью плоскости – фундаментальным треугольником (рис.1). Любая точка внутри фундаментального треугольника соответствует состоянию равновесия трех фаз; по сторонам треугольника в равновесии находятся две фазы; вершины представляют свойства каждой фазы при давлении и температуре тройной точки.

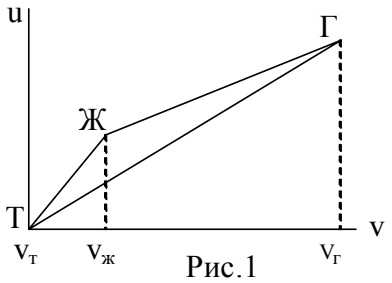


Рис.1

Область шугообразного состояния вещества

Состав однокомпонентной шуги характеризуется массовым содержанием каждой фазы: газообразной $x = \frac{m_г}{m_г + m_ж + m_т}$, жидкой $y = \frac{m_ж}{m_г + m_ж + m_т}$, твердой $z = \frac{m_т}{m_г + m_ж + m_т} = 1 - x - y$, а также содержанием твердой фазы в конденсате $\beta = \frac{m_т}{m_ж + m_т} = 1 - \frac{y}{1 - x}$.

Перевод в шугообразное особенно целесообразен для метана (основного компонента СПГ) и водорода. При значении β = 0,5 плотность шуги метана составляет 1,07, а плотность шуги водорода 1,06 от плотности жидкости в тройной точке. Для энергоустановок наземного применения повышение плотности топлива не имеет такого большого значения, как для летательных аппаратов, основным преимуществом является увеличение времени хранения. Расчет потерь жидкого метана, хранящегося при давлении 0,1 МПа, показал, что за время, необходимое для доведения шуги с содержанием твердой фазы β = 0,3 до этого состояния, испарится 16 % жидкости и 21 % при β = 0,6. По мере роста давления в емкости потери увеличиваются и при давлении 0,25 МПа составляют, соответственно, 26 % и 30 % [2].

Предложены высокопроизводительные способы перевода криогенных веществ в шугообразное состояние с заданными свойствами по концентрации и размерам твердых частиц [3, 4]. Шуга с содержанием твердой фазы до 50 % без проблем перекачивается насосами [5]. Поэтому не существует принципиальных ограничений на использование шуги ни по условиям получения, ни по условиям эксплуатации. В настоящее время интерес к шугообразному состоянию вышел за рамки аэрокосмической отрасли и отмечается в других отраслях промышленности, в частности, газодобывающей и газоперерабатывающей. Запатентованы проекты танкеров для перевозки шугообразного природного газа, энергетические установки, работающие на шугообразном топливе, системы охлаждения с использованием шуги. Для эффективного использования шугообразных веществ необходима разработка методов определения их свойств в процессе хранения и при отпуске потребителю.

Диагностика шугообразных криопродуктов. Потребительские свойства а, следовательно, и стоимость шугообразных криопродуктов зависят от их состава, который характеризуется массовым содержанием фаз. От соотношения фаз зависит плотность. Так как фазы находятся в равновесии, то для определения плотности многофазной среды недостаточно измерений только температуры и давления. Для криогенных шугообразных веществ возникают серьезные проблемы, связанные с обеспечением представительности пробы и исключением посторонних воздействий при проведении измерений.

В большинстве существующих методов шуга рассматривается как двухфазная (жидкость + твердое тело) однокомпонентная система. Задача определения характеристик трехфазных сред является более сложной по сравнению с аналогичной задачей для двухфазных. Для трехфазных сред, содержащих более одного компонента, дополнительно не-

обходимо определение свойств каждой фазы - газовой, жидкой и твердой как многокомпонентных растворов. Фактически, методы определения характеристик трехфазной шуги должны представлять собой комбинацию нескольких методов для однофазных и двухфазных сред. Для двухфазной среды возможно непосредственное определение соотношения фаз и плотности. Если число фаз больше двух, многофазную среду преобразуют в одно- и двухфазные среды.

Обзор существующих методов определения плотности шуги, показал, что могут использоваться методы ослабления β- и γ-излучения, емкостный метод, измерение скорости звука и ультразвуковой метод, гидростатические, калориметрические методы и др. [6, 7]. За небольшим исключением [8] методы пригодны лишь для двухфазных сред. В ряде методов существуют ограничения по размерам и распределению в объеме частиц твердой фазы.

Термодинамическая модель шуги. При хранении и использовании шугообразных криогенных продуктов таких как, шугообразные водород, метан или природный газ необходим наддув другим газом, так как для этих веществ давление в тройной точке ниже атмосферного. Таким образом, шуга в общем случае является многофазной многокомпонентной средой, плотность которой при данной температуре и давлении зависит от соотношения фаз. Для разработки способа определения фазового состава и плотности хранимого в емкости шугообразного продукта предлагается его термодинамическая модель, согласно которой газовая фаза считается идеальным газом, а жидкая фаза – идеальным раствором. Предполагается, что в твердой фазе газ не растворяется, то есть твердая фаза представляет собой однокомпонентное вещество, а газообразная и жидкая фазы – двухкомпонентные вещества. При хранении шуги может происходить изменение соотношения фаз и состава жидкой и газообразной составляющих.

Для оценки возможности применения модели «идеальный газ – идеальный раствор» был проведен расчет фазового равновесия в системе азот-метан. На рис.2 показано молярное содержание азота в жидкости (X) и паре (Y) при давлении p = 0,196 МПа и сравнение с данными [9]. Полученное расхождение результатов расчета и эксперимента оказалось меньше расхождения экспериментальных данных различных авторов. Таким образом, принятая модель удовлетворительно описывает фазовое равновесие в данной двухкомпонентной системе, что позволяет определять плотность жидкой и газообразной двухкомпонентных фаз с помощью закона Амага [10].

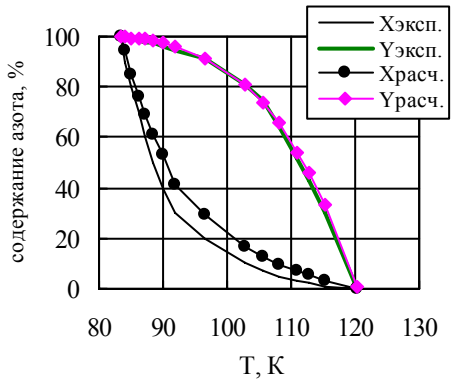
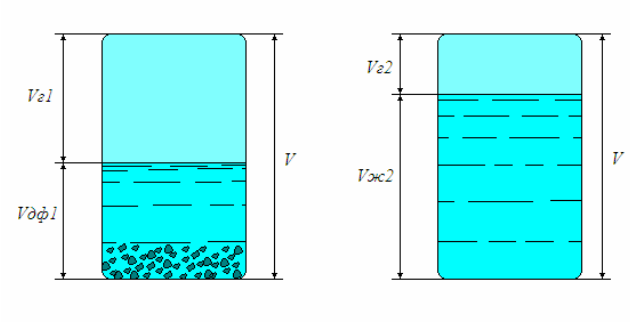


Рис.2.
Изобара системы «азот – метан»

Определение фазового состава шугообразных продуктов. В основу предлагаемого способа определения фазового состава положен процесс изохорного подвода тепла к шуге, который до момента расплавления твердой фазы одновременно является изотермическим. В результате подвода тепла трехфазная среда переводится в двухфазную. При этом состав паровой и жидкой фаз может изменяться, но общее количество вещества в пробе остается неизменным. На рис. 3 схематично представлено состояние шугообраз-

ного вещества в измерительной емкости в начале (а) и в конце (б) процесса изохорного подвода тепла.



а) б)

Рис.3.
Шугообразный продукт в измерительной емкости до (а) и после (б) плавления твердой фазы

В начале изохорного процесса для однокомпонентной шуги давление и температура в емкости соответствуют параметрам в тройной точке. Справедливо очевидное соотношение

$$V = V_{г1} + V_{дф1} \quad (1),$$

где V – объем пробы, $V_{г1}$ – начальный объем газовой фазы, $V_{дф1}$ – начальный объем конденсата (жидкой и твердой фаз). Объем пробы V при измерениях является известной величиной, объем газовой фазы $V_{г1}$ легко определяется известными способами, например, путем измерения уровня конденсата. Масса газа в пробе

$$m_{г1} = V_{г1}\rho_{г1} \quad (2),$$

где $\rho_{г1}$ – плотность газовой фазы в тройной точке.

После расплавления твердой фазы изохорный подвод тепла к шуге приведет к росту давления и температуры. По этому факту можно судить о том, что вся твердая фаза расплавилась. Масса вещества в пробе

$$m = V_{г2}\rho_{г2} + V_{жс2}\rho_{жс2} \quad (3),$$

где $V_{жс2}$ – измеренный объем жидкой фазы после расплавления шуги, $V_{г2} = V - V_{жс2}$ – объем газовой фазы, $\rho_{г2}$ и $\rho_{жс2}$ – плотности фаз в состоянии насыщения при измеренной температуре T_2.

Исходное содержание газа в шуге

$$x = \frac{m_{г1}}{m} \quad (4),$$

Исходное содержание жидкой фазы определяется по соотношению аддитивности

$$v = \frac{V}{m} = xv_{г1} + yv_{жс1} + (1 - x - y)v_{т1} \quad (5),$$

где v, $v_{г1}$, $v_{жс1}$, $v_{т1}$ – удельный объем шуги и удельные объемы фаз при температуре тройной точки T_1.

Содержание твердой фазы в конденсате рассчитывается по соотношению $\beta = 1 - \frac{y}{1-x}$.

Таким образом, для определения фазового состава однокомпонентной шуги необходимо осуществить ее изохорное плавление и измерить следующие величины: объем пробы V, начальный объем конденсата $V_{дф1}$, конечный объем жидкости $V_{жс2}$, начальную и конечную температуры T_1, T_2 (или давления p_1, p_2).

Для двухкомпонентной шуги (шуга под давлением другого неконденсирующегося газа) свойства жидкой и газообразной составляющих зависят не только от температуры,

но и от давления. В этом случае при определении фазового состава измеряют обе эти величины в начале и конце изохорного процесса.

Для определения плотностей (или удельных объемов $v=1/\rho$) газовой и жидкой фаз в исходном состоянии $\rho_{г1}$ и $\rho_{ж1}$ по измеренным T_1 и p_1 рассчитывают молярный состав каждой фазы по модели «идеальный газ – идеальный раствор», а затем определяют плотность с помощью закона Амага. Плавление твердой фазы и повышение температуры среды приводит к изменению состава жидкой и газообразной фаз, но фазы остаются в равновесии. Измерения T_2 и p_2 позволяют рассчитать конечный состав фаз и их плотности. Далее алгоритм определения фазового состава шуги под давлением другого газа совпадает с алгоритмом для однокомпонентной шуги.

Заключение. Предложенный способ может быть рекомендован для разработки контрольно-измерительного оборудования, например, для определения состояния шуги в баке транспортного средства или в хранилище. Способ характеризуется простотой реализации, так как для определения состава измеряются только давление, температура и объем (уровень). Соответствующие средства измерений для криопродуктов разработаны и выпускаются серийно. При определении фазового состава не требуется информация о структуре и распределении твердых частиц по объему пробы, нет необходимости проводить химический анализ газа и жидкости и находить количество подведенного тепла. Способ характеризуется малыми энергозатратами и безопасен для персонала.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.,государственный контракт П2467, проект «Разработка ресурсосберегающих технологий использования криогенных топлив».

Список литературы

1. Структурная схема криогенно-топливного авиационного комплекса/ Постоев С.К.,Стреляев В.С. // Проблемы энергетики воздушного транспорта: Сб.ст.- 1989.- С. 379-387. (Тр./ЦИАМ; № 1272).
2. Арсланова С.Н.,Тонконог В.Г.,Серазетдинов Ф.Ш.,Краснов С.В.,Джафаров И.С. Криогенные топлива: снижение потерь при транспортировке, хранении, использовании.// Газовая промышленность, №5/646/, 2010.С.80 – 82.
3. Арсланова С.Н.,Тонконог В.Г. Охлаждение низкокипящих жидкостей и получение шугообразных сред. // Изв. РАН. Сер.Энергетика, №3, 2001. С.89 - 91.
4. Петухов И.И.,Шахов Ю.В.,Сырый В.Н.,Куриленко А.А. Способ получения шуги криогенной жидкости и струйный генератор шуги криогенной жидкости. Авт. свид. СССР № 1779761, заявл.23.04.90, опубл. 07.12.92.
5. Вэнимен, Ворланд, Уинстед. Использование шугообразных и переохлажденных топлив для космических полетов. // Вопросы ракетной техники, 1971, № 2, С.3-11.
6. Sindt C. A summary of the characterisation study of slush hydrogen.- Criogenics, vol.10,No.5, 1970, pp.372 - 380.
7. Кивилис С.С. Плотномеры.- М.: Энергия, 1980.- 280 с.
8. Арсланова С.Н.,Тонконог В.Г. Способ определения содержания фаз трехфазной однокомпонентной среды. Патент РФ № 2178883 заявл. 2000.02.17, опубл. 2002.02.17.
9. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. М.П.Малкова/ 2-е изд.,перераб.и доп.- М.: "Энергия", 1973. С.192.
10. Бродянский В.М. и Семенов А.М. Термодинамические основы криогенной техники.- М.: Энергия, 1980.- 448 с.

УДК 532

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОЙ ТЕОРИИ

Вервейко В. Н., Мельников Г. А.

Курский государственный университет
Россия, г. Курск

Классическая статистическая теория [1-3] позволяет получить соотношение

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2}\int_0^\infty r\varphi'(r)g(r)r^2dr\,, \qquad (1)$$

которое определяет давление p, создаваемое системой N одноатомных сферических частиц с центральными силами.

Имеется два существенных ограничения использования уравнения (1) для прогнозирования теплофизических свойств жидкостей.

Оценка близких по величине обоих членов уравнения (1) с необходимой точностью невозможна из-за недостатка информации о радиальной функции распределения $g(r)$, парном потенциале взаимодействия $\varphi(r)$ и его производной $\varphi'(r)$ для многоатомных жидкостей.

Отсутствует согласование уравнения (1) с термодинамическим уравнением состояния [1]

$$p + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad (2)$$

поскольку внутреннее давление $p_i = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T$, входящее в (2), и член

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

присутствующий в уравнении (1), также именуемый внутренним давлением, представляют собой разные величины. Связь между ними устанавливает статистическая теория Гиббса [3]

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} - \overline{\frac{1}{kT}\Delta E\cdot\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}\cdot\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T\,. \qquad (3)$$

В уравнении (3) $\overline{\Delta E}$ и $\overline{\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}$ представляют собой флуктуации внутренней энергии и внутреннего давления. Чтобы оценить в (3) среднюю величину их произведения, необходимо найти частную производную по объему V от средней (равновесной) величины внутренней энергии $\bar{E}$, определяемой соотношением

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT + \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2dr\,. \qquad (4)$$

Первый член в уравнении (4) определяет среднюю энергию теплового движения центров масс частиц, второй член – равновесное значение энергии взаимодействия.

Для искомой производной $\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_T$ будет справедливо выражение

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_T = \frac{2\pi N^2}{3V^2}\int_0^\infty \varphi'(r)g(r)r^3dr - \frac{2\pi N^2}{V^2}\int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2dr \ , \tag{5}$$

которое можно привести к виду [4]

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_T = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} - \frac{E_P}{V} \ , \tag{6}$$

где

$$E_P = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2dr = \frac{N^2}{2}\int_0^\infty \varphi(r)g(r)\frac{dV}{V} . \tag{7}$$

Из сравнения (6) с (3) видно, что флуктуационное слагаемое определяется плотностью энергии взаимодействия частиц

$$\overline{\frac{1}{kT}\Delta E \cdot \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} = \frac{E_P}{V} \ . \tag{8}$$

С учетом (1) и (2) выражение (6) примет вид

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_T = \frac{|E_P|}{V} + \frac{NkT}{V} - p . \tag{9}$$

Для термического коэффициента давления можно получить следующее соотношение

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{|E_P|}{V} + \frac{NkT}{V} \ . \tag{10}$$

Существенной особенностью соотношений (9) и (10), полученных авторами работы [4], является отсутствие подгоночных параметров и согласованность с общими принципами термодинамики и классической статистики.

Формула (10), полученная для однородных изотропных систем одноатомных частиц со сферическим парным потенциалом взаимодействия, объединяет три фундаментальных соотношения (1), (2) и (4) и поэтому может рассматриваться как физическое равенство, связывающее равновесные свойства таких систем. Уравнение (10) можно рассматривать как дифференциальную форму уравнения состояния идеальной конденсированной системы. Равновесные свойства такой системы определяются энергией взаимодействия частиц E_P и величиной NkT, характеризующей интенсивность тепловых движений их центров масс.

Энергия взаимодействия частиц E_P может быть определена по данным об энтальпии парообразования

$$\Delta H = |E_P| + \frac{RT}{M} \tag{11}$$

или по акустическим данным, используя термодинамическую формулу

$$\left|E_P\right| = \frac{c^2 \alpha_P T}{\gamma} - \frac{RT}{M} \ , \qquad (12)$$

где c – скорость ультразвука, $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{\beta_T}{\beta_S}$, c_P и c_V – изобарная и изохорная теплоемкости соответственно, β_T и β_S – изотермическая и адиабатическая сжимаемости вещества соответственно, α_P – изобарный коэффициент теплового расширения.

Принципиальной проблемой в применении полученных уравнений (9) и (10), как и во всей теории конденсированного состояния, является невозможность точного расчета частных производных в этих уравнениях. Множество предложенных методов расчета указанных производных привело к созданию большого количества уравнений состояния.

Анализ обширного эмпирического материала привел авторов работы [4] к выводу о том, что энергия взаимодействия частиц неассоциированных жидкостей пропорциональна квадрату плотности

$$\left|E_P\right| = B\rho^2 , \qquad (13)$$

где B – интегральная константа дисперсионных сил.

С учетом соотношения (13), уравнение (10) может быть представлено в виде [4]

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = B\rho^3 + \frac{N}{N_0}\frac{RT}{M}\rho \ . \qquad (14)$$

Множитель N/N_0 введен для учета возможной ассоциации частиц среды. Здесь N – количество частиц (мономеров и димеров), N_0 – общее количество молекул. Для большинства жидкостей значение N/N_0 в предкритической области, согласно данным работы [4], принимает значение, близкое к 1/2, что указывает на наличие ассоциатов, представляющих собой димерные комплексы («вандерваальсовы» молекулы). И лишь вблизи критической точки $N/N_0 \to 1$.

Согласно гипотезе М.И. Шахпаронова [5] существуют дополнительные силы притяжения («слабые химические», или «менделеевские», силы связи), ответственные за образование «вандерваальсовых» комплексов. В общем случае необходимо учитывать не только силы притяжения, но и «менделеевские» силы и силы отталкивания, играющие для многоатомных жидкостей значительную роль [4]:

$$\left|E_P\right| = B\rho^2 + b\rho^{1/3} - A\rho^{2/3}\left(1 + \frac{\rho^{1/3}}{\alpha}\right)\exp\left(-\frac{\alpha}{\rho^{1/3}}\right) \ . \qquad (15)$$

Здесь b – индивидуальная константа, характеризующая интенсивность «менделеевских» сил, A и α – константы, связанные с силами отталкивания.

Предположение о димерной структуре комплексов в предкритической области позволило авторам работы [4] описать критический переход «жидкость-пар» посредством химических реакций, происходящих в «среднем» поле дисперсионных сил и состоящих в образовании и распаде димеров.

В настоящее время установлено, что получение уравнения состояния жидкостей невозможно без учета присутствия в их структуре более сложных молекулярных ассоциаций – кластеров [6]. Уравнение (14) можно обобщить, если ввести вместо N/N_0 коэффициент ξ, характеризующий степень ассоциации молекул

$$\xi = \frac{\overline{Z}}{\overline{Z}_c}, \tag{16}$$

где $\overline{Z}$ – среднее число частиц в кластере при выбранных параметрах состояния, $\overline{Z}_c$ – в критической точке ($\overline{Z}_c \approx 2.67$).

В жидкостях существует распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них. Функция распределения кластеров по их составу должна учитывать особенности строения кластера и возможности выделения его в конденсированной среде. Число частиц в кластере с позиций статистической теории может быть любым, начиная от двух частиц (димеров) до некоторого максимального значения, причем число частиц в выделенном кластере является функцией параметров состояния вещества.

Малые кластеры формируются вокруг возникшего димера за счет частиц первой координационной сферы с включением частиц второй координационной сферы случайным образом в результате флуктуаций плотности среды. Функция распределения кластеров по числу частиц, содержащихся в них, должна отображать присутствие ближнего порядка в жидкостях. Следовательно, результаты расчетов наиболее вероятного и среднего числа частиц в кластерах должны коррелировать с нейтронно-рентгеноструктурными исследованиями параметров ближнего порядка в жидкостях.

Функция распределения кластеров по числу частиц, содержащихся в них, и ее свойства определяются выбранной моделью формирования кластера и его эволюцией с течением времени.

Функцию распределения математически можно представить некоторой непрерывной функцией, которая способна прогнозировать физические свойства кластерных систем в зависимости от параметров состояния вещества.

Наиболее общим статистическим распределением случайной величины x является Гамма-распределение, плотность вероятности которого определяется формулой [7, 8]

$$f(x) = \frac{\lambda^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\lambda x}, \tag{17}$$

где λ – параметр масштаба ($\lambda > 0$), α – параметр формы, или порядок распределения ($\alpha > 0$), $\Gamma(\alpha)$ – Гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода), определяемая выражением

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt = k^{\alpha} \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-kt} dt. \tag{18}$$

Гамма-функция обладает рядом фундаментальных свойств, которые приводятся в математическом приложении [7, 8].

В случае, когда параметр α принимает только целые значения $m = 1, 2, 3, \ldots$, Гамма-распределение называется распределением Эрланга. Функция плотности вероятности для него имеет вид

$$f(x) = \frac{\lambda^{m}}{(m-1)!} \cdot x^{m-1} \cdot e^{-\lambda x}. \tag{19}$$

Если предположить, что переменной величиной x является число частиц в кластере $x = Z$, который формируется случайным образом, то распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц будет задаваться функцией плотности вероятности вида

$$f(Z)=\frac{\lambda^m}{(m-1)!}\cdot Z^{m-1}\cdot e^{-\lambda Z}. \qquad (20)$$

Параметр масштаба λ должен нести информацию о физических свойствах жидкости и некоторых ее структурных особенностях.

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

$$\overline{Z}=\frac{m-1}{\lambda}=(m-1)\theta, \qquad (21)$$

где $\theta=1/\lambda$ – параметр масштаба, который в общем случае может быть функцией одной или двух переменных.

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

$$\overline{Z}=\int_0^\infty Z\cdot f(Z)\,dZ=\frac{m!}{(m-1)!}\frac{1}{\lambda}=\frac{m}{\lambda}=m\theta. \qquad (22)$$

Среднее квадратичное значение числа частиц в кластере будет вычисляться по формуле

$$\overline{\overline{Z}}=\sqrt{\overline{Z^2}}=\frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda}=\sqrt{m(m+1)}\cdot\theta. \qquad (23)$$

Распределение Эрланга (20) обладает замечательным свойством, позволяющим произвести выбор порядка распределения: при $m=1$ величина Z обладает «сильной случайностью» (абсолютно хаотичное движение частиц); при $m\to\infty$ наблюдается полное отсутствие случайности (абсолютно упорядоченное движение частиц). Нами было принято $m=4$.

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.

В простых жидкостях параметр масштаба λ меняется в пределах от 0,3 (кристалл вблизи точки плавления) до 1,5 в критической точке. Причем каждое значение величины λ соответствует определенным параметрам состояния вещества.

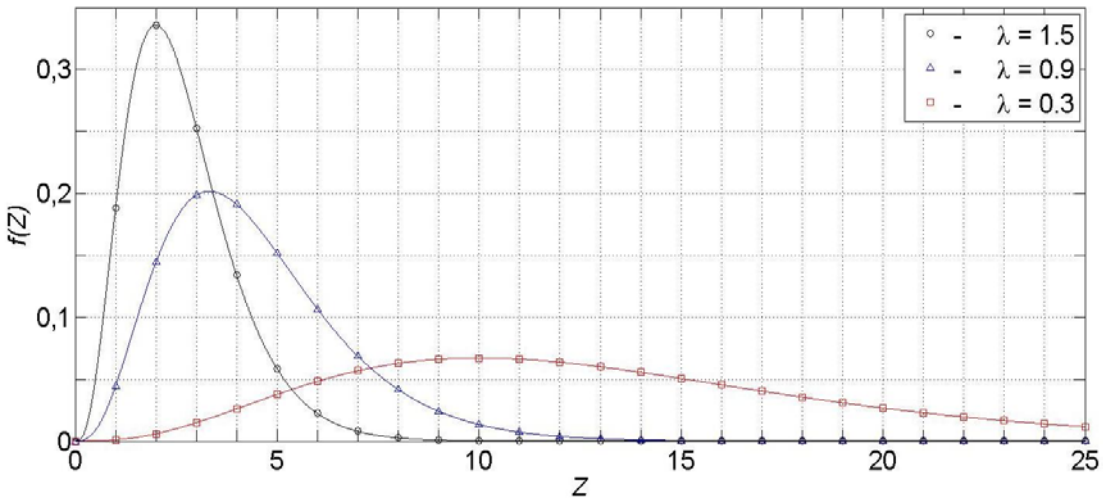


Рис. 1. Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц для жидкого криптона

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

Уравнение для определения количества частиц в этих двух равновероятных кластерах имеет вид

$$\lambda^{m-1} Z^{m-1} e^{-\lambda Z} = \frac{1}{2} m^{(m-1)} e^{-m}. \qquad (24)$$

Уравнение (24) является трансцендентным уравнением относительно Z и имеет два действительных корня Z' и Z''. При $m = 4$ уравнение (24) приводится к виду

$$\lambda^3 Z^3 e^{-\lambda Z} = 0,5861. \qquad (25)$$

Набор чисел, задающих число частиц в наиболее устойчивых кластерах, называется рядом «магических» чисел по аналогии с «магическими» числами наиболее устойчивых ядер химических элементов.

Ряд «магических» чисел для жидкостей обладает характерной особенностью – значения «магических» чисел зависят от параметров состояния жидкости.

Предложенная методика оценки числа частиц в кластере Z позволяет проследить зависимость этой величины от параметров состояния вещества, т.к. порядок масштаба λ в распределении Эрланга зависит от плотности вещества $\rho = \rho(T, P)$.

Наблюдается согласие (см. таблицу 1) между результатами расчетов по распределению Эрланга и определением величин $\hat{Z}$, $\overline{Z}$, $\overline{\overline{Z}}$ и Z_1 («первого координационного числа», т.е. числа ближайших «соседей») рентгеноструктурными методами, полученными на основе анализа радиальной функции распределения $g(r)$.

Таблица 1. Наиболее вероятное $\hat{Z}$, среднее $\overline{Z}$ и среднее квадратичное $\overline{\overline{Z}}$ число частиц в кластере для простых и органических жидкостей

Liquid	T, (K)	ρ_c (kg/m^3)	ρ (kg/m^3)	η	$\theta = \frac{1}{\lambda}$	$\hat{Z}$	$\overline{Z}$	$\overline{\overline{Z}}$	Z_1 (X-ray) [9]
Ne	25	483,0	1240	0,565	2,210	6,63	8,84	9,95	8,5
Ar	85	536,0	1407	0,578	2,279	6,84	9,12	10,25	8,9; 10±2
Kr	117	911,0	2442	0,590	2,345	7,03	9,38	10,55	8,5
Xe	165	1110	2956	0,586	2,323	6,97	9,29	10,45	10,0
N_2	77,35	304,0	807,1	0,584	2,313	6,94	9,25	10,40	9,0; 11,8
O_2	90	406,0	1137	0,616	2,489	7,47	9,96	11,20	10,4
C_6H_6	293	304,0	879,0	0,636	2,601	7,80	10,4	11,7	10,0
H_2O	303	317,8	995,7	0,689	2,910	8,73	11,64	13,1	4; 6; 12

В серии работ [10-13] авторы, используя предложенную ими функцию распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, получили формулу для расчета числа частиц в кластере в зависимости от плотности вещества [13]

$$\overline{Z} = 10\eta(\eta + 1)\ , \tag{26}$$

где $\eta = 0.22\rho*$ – коэффициент молекулярной упаковки в структуре среднего кластера, $\rho* = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность жидкости, ρ – плотность вещества при заданных параметрах состояния, ρ_c – критическая плотность.

Объединяя формулы (2), (14), (16), (26) и учитывая, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\alpha_P}{\beta_T}$, получим соотношение для расчета изотермической сжимаемости жидкости:

$$\beta_T = \alpha_p T\left(B\rho^3 + \frac{\overline{Z}}{Z_c}\frac{RT}{M}\rho\right)^{-1}\ , \tag{27}$$

которое допускает прямую проверку на основе экспериментальных акустических исследований.

В табл. 2 приводятся результаты расчета изотермической сжимаемости некоторых жидкостей с различной молекулярной структурой на линии насыщения, включая области вблизи фазовых переходов.

Таблица 2. Термодинамические свойства некоторых жидкостей

T, K	$\rho* = \rho/\rho_c$	$\alpha_p T$	$\overline{Z}$	$\xi = \overline{Z}/\overline{Z_c}$	$\beta_T \cdot 10^{11},\ m^2/N$		
					calq. (27)	exp. [14, 15]	δ, %
Argon ($\rho_c = 535.6\ kg/m^3;\ \ B = 0.0312$)						[14]	
86	2.617	0.3692	9.06	3.393	216	216	0
90	2.571	0.4115	8.86	3.318	246	240	+2.5
100	2.449	0.5306	8.29	3.105	342	327	+4.6
110	2.315	0.6922	7.69	2.880	491	472	+4.0
120	2.165	0.9490	7.03	2.632	760	746	+1.9
130	1.989	1.4508	6.30	2.358	1375	1383	-0.06
140	1.759	2.9218	5.37	2.011	3597	3694	-2.6
145	1.593	5.684	4.72	1.769	8769	8958	-2.1
148.5	1.393	19.12	4.00	1.497	40325	38351	+5.1
150	1.271	45.55	3.58	1.340	119036	109430	+8.8
Toluene ($\rho_c = 289.5\ kg/m^3;\ \ B = 0.3950$)						[15]	
193	3.317	0.1940	11.03	4.598	46.1	45.2	+2.0
233	3.186	0.2356	10.43	4.347	59.4	58.7	+1.2
273	3.059	0.2847	9.86	4.108	77.1	76.8	+0.43
353	2.798	0.4275	8.73	3.636	140	142	-1.4
413	2.576	0.6071	7.80	3.253	237	250	-5.2
513	2.121	1.5185	6.04	2.517	931	1020	-8.7
573	1.663	6.475	4.43	1.846	7186	8493	-15.4
n-Heptane ($\rho_c = 234.5\ kg/m^3;\ \ B = 0.5757$)						[15]	
193	3.264	0.1986	10.82	4.507	63.4	62.8	+0.96
233	3.128	0.2563	10.20	4.250	89.1	85.9	+3.7
273	2.987	0.3268	9.58	3.990	125.1	118.6	+5.5
373	2.612	0.5916	7.97	3.320	303	303	0
413	2.436	0.8157	7.26	3.026	490	504	-2.8
473	2.109	1.5231	6.02	2.507	1287	1420	-9.4
513	1.778	4.530	4.83	2.012	5847	7074	-17.3

Для одноатомных жидкостей (Ar, Kr, Xe) формула (27) воспроизводит экспериментальные данные по изотермической сжимаемости с погрешностью, не превосходящей суммарной погрешности 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 (27) в силу сложности расчета на линии насыщения вносит α_P.

Молярный флуктуационный свободный объем в жидкости определяется формулой

$$\upsilon_f = \frac{R}{M}\frac{\beta_T}{\alpha_p}, \tag{28}$$

которая позволяет с учетом полученного соотношения (27) связать этот объем с характеристиками кластерных образований в жидкостях

$$\upsilon_f = \frac{RTV}{M\left(\left|E_p\right| + \dfrac{\overline{Z}}{\overline{Z_c}}\dfrac{RT}{M}\right)}, \tag{29}$$

$$\upsilon_f = \frac{V}{\left[\dfrac{M\left|E_p\right|}{RT} + \dfrac{\overline{Z}}{\overline{Z_c}}\right]}. \tag{30}$$

В критической точке

$$\upsilon_{fc} = \frac{V_c}{\left[1 + \dfrac{M\left|E_p\right|}{RT_c}\right]}. \tag{31}$$

Известная функция распределения $f(Z)$ позволяет также вычислить энтропию среднего кластера по формуле [1]

$$S = -\int_0^\infty f(Z)\ln f(Z)\,dZ\ , \tag{32}$$

и кластерную составляющую теплоемкости с помощью термодинамического соотношения

$$c_{clust} = \frac{TdS}{dT}\ . \tag{33}$$

В рамках предлагаемой модели можно получить выражение для расчёта кластерной составляющей теплоёмкости

$$c_{clust} \approx \frac{1}{2}R\overline{Z}\alpha_P T\ , \tag{34}$$

которое не содержит эмпирических постоянных, входящие в него физические величины определяются экспериментально и позволяют проследить зависимость кластерной теплоёмкости от параметров вещества.

Таким образом, в рамках кластерной теории предложено уравнение состояния (27), позволяющее наряду с другими полученными уравнениями с достаточной точностью определять теплофизические характеристики жидкостей от точки плавления вплоть до критической точки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
2. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
3. Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. М.: ВШ, 1969. 228 с.
4. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф. Кроссоверные соотношения для «простых» систем в критической области // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 45-58.
5. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: ВШ, 1976. 296 с.
6. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
7. Вадзинский Р.Н. Справочник по вероятностным распределениям. СПб.: Наука, 2001. 295 с.
8. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. М.: Физмат, 2006. 816 с.
9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: ВШ, 1980. 328 с.
10. 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.
11. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Кластеры в простых и органических жидкостях // Вестник МГТУ / Серия: Естественные науки. М.: МГТУ, 2008. № 2 (29). С. 16-23.
12. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Исследование кластерных систем методами термодинамики // Теплофизические свойства веществ и материалов / Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. М.: «Интерконтакт Наука», 2009. С. 174-178.
13. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Соколов В.С. Кластерная модель жидкости // Тезисы докладов VII международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств». Могилев, 2009. Ч. 2. С. 150.
14. 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.
15. Boelhouwer J.V.M. PVT Relations of five liquid n-Alkanes // Physica. 1960. V. 26. P. 1021-1028.

УДК 536.423

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИЗКОКИПЯЩИХ И КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Тонконог В. Г.

Национальный исследовательский университет КГТУ им.А.Н.Туполева
Россия, г. Казань

Аннотация. Приведены результаты экспериментального исследования метастабильных состояний, реализуемых в процессах адиабатного истечения криогенных и низкокипящих жидкостей. Предложена обобщающая зависимость для определения предельных перегревов.

Введение. Метастабильные состояния наблюдаются при фазовых переходах первого рода в тех случаях, когда однородная система при переходе через бинодаль не превращается в другую фазу. Такие состояния достаточно распространенное явление при реализации различных технологических циклов, в которых жидкие рабочие тела претерпевают фазовые превращения. Например, в процессах производства сжиженных природных газов, в системах охлаждения СВЧ – аппаратуры, заправке и обслуживании криогенных аэрокосмических систем.

Для перечисленных и многих других технических системах характерным процессом является течение жидкости с отрицательным градиентом давления. В таких процессах, вследствие падения давления, в потоке жидкости создаются условия для зарождения и развития паровой фазы. Течение жидкости с фазовыми превращениями характеризуется комплексом быстропротекающих явлений, в которых существенную роль играют турбулентность, условия зарождения паровой фазы, межфазный тепло- и массоперенос [1]. Экспериментальные данные различных авторов свидетельствуют, что зарождение паровой фазы происходит в метастабильной области состояний [2-4], а величина достижимого перегрева жидкости зависит от многих факторов, среди которых в первую очередь следует назвать предысторию потока и параметры процесса, механизм зарождения паровой фазы (гомогенный или гетерогенный), скорость проникновения в метастабильную область состояний.

Задачами настоящей работы является исследование условий зарождения паровой фазы и определение перегревов достижимых в процессах адиабатного течения вскипающих жидкостей в каналах переменного сечения. Такая информация необходима для расчета и проектирования различного энергетического оборудования: систем подготовки криогенных топлив, ожижителей, струйных насосов, кондиционеров, газификаторов низкокипящих жидкостей.

Метастабильные состояния. Граница метастабильных состояний (спинодаль) может быть определена из условия потери устойчивости жидкой фазы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (1)$$

В уравнении (1) p- давление, v – удельный объем, T – температура. Следует заметить, что расчеты по уравнению (1) дают, как правило, только качественное совпадение с практикой. Возможен и другой подход для оценки достижимых (предельных) перегревов жидкости, основанный на рассмотрении уравнения кинетики образования зародышей новой фазы:

$$J = C\exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \qquad (2)$$

где J- количество зародышей новой фазы, образующихся в единице объема в единицу времени, W – работа образования критического зародыша, k – постоянная Больцмана, C – константа. Для определения достижимых перегревов жидкости с помощью уравнения (2) необходимо задаться определенным, физически оправданным, значением скорости образования зародышей новой фазы J.

При рассмотрении условий зарождения новой фазы значение константы C в работах различных авторов (Дерингa, Фольмера, Френкеля, Зельдовича) неодинаково. Согласно исследованиям по определению предельных перегревов различных жидкостей [2], наилучшее совпадение с экспериментальными данными имеет место при использовании уравнения кинетики образования зародышей новой фазы, полученное Фольмером [5].

Результаты численных расчетов границ метастабильных состояний по уравнению (2) представлены для азота на рис.1 и для диоксида углерода – на рис.2. При численных расчетах значение предэкспоненциального множителя C в уравнении (2) определялось согласно данным [5]. Следует заметить, что значения предельных перегревов жидкости, определенные и уравнения (2), дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными только в случае «быстро протекающих» процессов, например, при импульсном нагреве жидкости [3]. В более медленных процессах, таких как разгерметизация гидравлического контура, адиабатное истечение вскипающей жидкости, кипение при умеренных тепловых нагрузках, значения перегревов существенно меньше предельных, определяемых по уравнению (2).

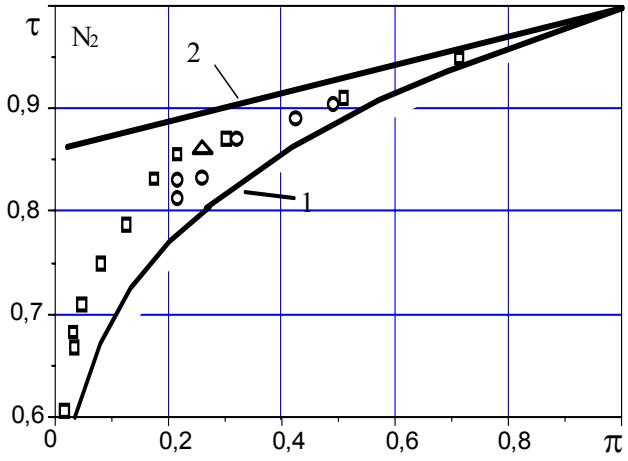


Рис. 1.
Метастабильные состояния азота.
1- линия насыщения; 2 -расчет достижимого перегрева (lnJ = 5);
□-течение насыщенного азота в сопле Лаваля с углом раствора α=0,105 рад;
Δ- эксперимент [6]; ◊-эксперимент [4].

Эксперимент. С целью определения перегревов криогенных и низкокипящих жидкостей, достижимых в процессах их адиабатного течения в каналах переменного сечения были проведены опыты с азотом и диоксидом углерода. Экспериментальные исследования фазовых переходов в потоке жидкости проводились на стендах, выполненных по схеме разомкнутого расходного контура. Стенды оборудованы средствами визуализации структуры потока, концентрации фаз, датчиками температуры, давления, расхода, реактивного импульса струи и позволяют производить фоторегистрацию и распределение статического давления в тракте канала.

В опытах на вход в экспериментальные каналы (осесимметричные и плоские сопла Лаваля) всегда поступала капельная жидкость, т.е реализовывалось истечение жидкости из состояний, лежащих выше левой пограничной кривой. Минимальный начальный недогрев жидкости до состояния насыщения составлял $\Delta T = T_s(p_o) - T_o \approx 1$ K. Здесь T_o- начальная температура потока, $T_s(p_o)$- температура насыщения в зависимости от давления.

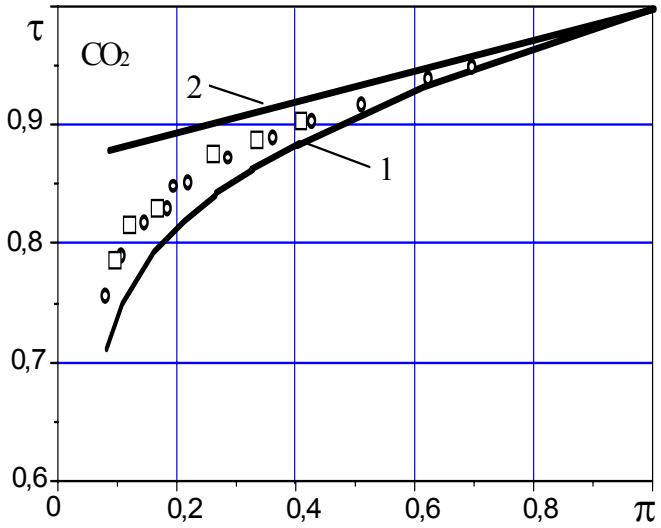


Рис. 2.
Метастабильные состояния диоксида углерода.
1 - линия насыщения; 2 - расчет достижимого перегрева по ур. кинетики ядрообразования (lnJ =5); o - перегревы, достижимые при течении насыщенной жидкости в плоском сопле Лаваля с углом раствор $\alpha = 0{,}17$ рад; □ - $\alpha = 0{,}185$ рад.

В результате визуальных наблюдений и фоторегистрации потока установлено, что первоначальное образование паровой фазы происходит на стенке канала в области минимального сечения сопла. Типичная картина процесса парообразования, имевшая место при истечении воды и диоксида углерода, показана на рис.3. На рис. 3 движение потока слева направо. Как следует из рис.3, зарождение паровой фазы происходит как в пристенном слое, так и во всем объеме жидкости в области минимального сечения сопла. Количество центров испарения достаточно велико, чтобы за горлом сопла образовался ярко выраженный фронт испарения, сходящийся к ядру потока.

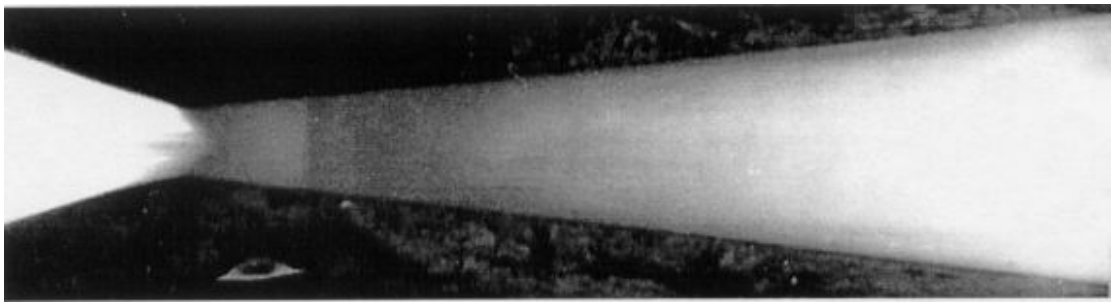


Рис. 3.
Формирование двухфазного потока в тракте сопла Лаваля при течении диоксида углерода.
Фотограмма в проходящем свете. P_0=6 МПа, T_0=294 К,

Обсуждение результатов. Перегревы, реализуемые в процессах адиабатного истечения вскипающих жидкостей определялись двумя методами. Косвенным методом – путем решения обратной задачи, когда уравнения сохранения замыкались эксперимен-

тальными данными по расходу и статическому давлению в тракте сопла [7] и методом сопоставления эпюр статического давления и результатов фоторегистрации потока или результатов определения структуры потока по ослаблению рентгеновского излучения. Результаты определения перегревов жидкости дали удовлетворительное совпадение.

На рис.1, 2 представлены значения перегревов, достижимых в потоке жидкости, для случая истечения азота и диоксида углерода из состояний, близких к состоянию насыщения, при различных начальных давлениях. В результате обобщения опытных данных предложена эмпирическая зависимость, позволяющая рассчитывать предельные перегревы жидкостей, достижимые в процессах их адиабатного течения в каналах переменного сечения.

$$\frac{T_{м}}{T_{кр}} = 1{,}011 \cdot \pi^{0{,}1162}, \pi \le 0{,}5 \tag{3}$$

$$\frac{T_{м}}{T_{кр}} = \pi^{0{,}1046}, \pi > 0{,}5 \tag{4}$$

Здесь $T_{кр}$- температура в критической точке, $T_м$ – температура метастабильной жидкости, π – приведенное давление. Результаты расчетов температуры жидкости $T_м$, достижимой в процессах адиабатного истечения насыщенной жидкости и сопоставление с опытными данными представлены на рис. 4.

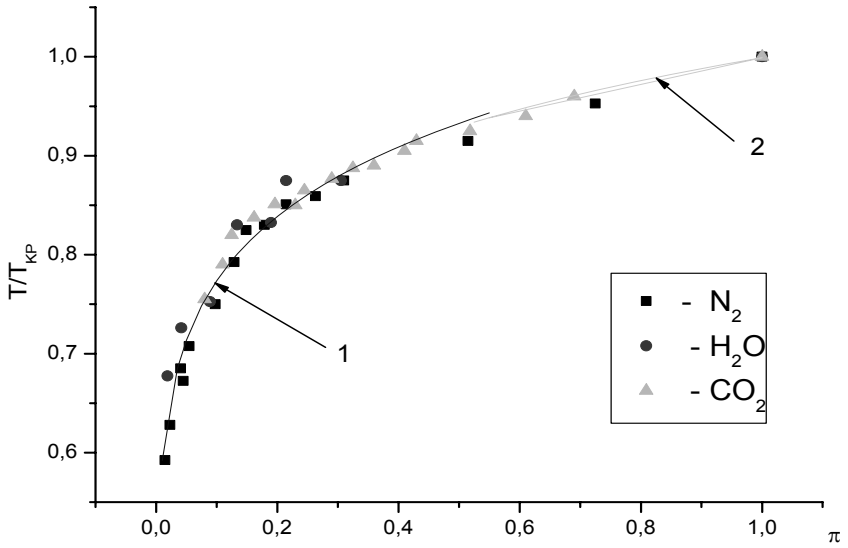


Рис. 4.
Температура метастабильной жидкости.
1 – расчет по уравнению (3) при $\pi \le 0{,}5$; 2 - расчет по уравнению (4) при $\pi > 0{,}5$

Уравнения (3) и (4) позволяют определять максимальные перегревы, достижимые в процессах адиабатного течения насыщенных жидкостей в соплах Лаваля с углом раскрытия диффузора 10-12 градусов. Уравнения получены при обобщении ограниченного количества экспериментальных данных. Установление более точного вида этих зависимостей требует дополнительных экспериментальных исследований процессов течения криогенных и низкокипящих жидкостей.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., государственный контракт П2467, проект «Разработка ресурсосберегающих технологий использования криогенных топлив».

Список литературы

1. Стырикович М.А., Полонский В.С., Циклаури Г.В. Тепломассообмен и гидродинамика в двухфазных потоках атомных и электрических станций. М.: Наука, 1992. 338 с.
2. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
3. Байдаков В.Г.Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург:УрО РАН, 1995,264 с.
4. Байдаков В.Г.,Каверин А.М.Кинетика гомогенного и гетергеного зародышеобразования в перегретом жидком азоте. //ТВТ. 1990. Т.28, N 1, с. 90-96
5. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Stenkopf, Dresden und Leipzig, 1939.
6. Simoneau J.R. Pressure Distribution in a Converging-Diverging Nozzle During Two-Phasse Choked Flow of Subcooled Nitrogen// ASME Non-Equilibrium Two-Phase Flow Symp. 1975, p. 37-45.
7. Тонконог В.Г. Термическая неравновесность процесса истечения вскипающих жидкостей. Труды Второй Российской национальной конференции по теплообмену. В 8 томах. Т.5. Двухфазные течения. Дисперсные потоки и пористые среды. М.: Изд. МЭИ, 1998. С. 121-124.

УДК 621.1.016

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАБОЧИХ ПОТОКОВ

Салмахаев Р. Д., Галимова Л. В.

Астраханский государственный технический университет
Россия, г. Астрахань

Рациональное использование природных ресурсов Земли является важнейшей задачей, стоящей перед человечеством. Для решения этой задачи, в частности, необходимо было найти научно обоснованную оценку меры эффективного использования различных природных ресурсов. При работе различных технических систем теряется не энергия, а работоспособность энергии - способность энергии производить полезную работу, которая характеризуется эксергией.

Поскольку в установках преобразования энергии и вещества используются непрерывные потоки рабочего тела, то для анализа происходящих в них процессов целесообразно оперировать понятием эксергии системы для случая, когда процессы в этой системе совершаются в потоке. Понятие эксергии потока оказывается весьма удобным для определения степени термодинамического совершенства элементов или установки в целом.

Основой эксергетического метода анализа эффективности установок преобразования энергии и вещества является подсчет потоков эксергии рабочих тел, входящих в систему, и потоков эксергии, покидающих систему. При наличии необратимых процессов в системе суммарый поток отводимой эксергии всегда меньше суммарного потока подводимой эксергии на величину эксергетических потерь. Термодинамическое совершенство системы характеризуется эксергетическим КПД который определяется отношением полезно используемой эксергии к затрачиваемой эксергии

$$\eta_э = Э_{хн}/Э_{хз} \qquad (1)$$

В данной работе в качестве объекта термодинамического анализа рассматривается установка очистки газа от кислых компонентов У-272 Астраханского ГПЗ. Установка У272 предназначена для очистки сырого отсепарированного газа от сероводорода, диоксида углерода и части сероорганических соединений водным раствором диэтаноламина (ДЭА) 30-40 %ной концентрации.

На рисунке представлена технологическая схема установок У-172/272 [1]. Сырой и рекомпримированный газы, содержащие большое количество кислых компонентов, подлежащих удалению, подаются в сепаратор В01, где осуществляется сепарация газа от конденсата и влаги. Отсепарированный газ поступает в нижнюю часть абсорбера С01 под тридцать вторую тарелку. Абсорбер С01 оснащен 32 клапанными тарелками (рабочее давление внутри абсорбера до 70 кг/см при t до 100°С). Подача абсорбента осуществляется двумя потоками водного раствора ДЭА разного качества. На тарелку Т1 подается регенерированный раствор ДЭА насосом Р01. Подача частично-регенерированного ДЭА осуществляется насосом Р02 на тарелку Т18. Очищенный (обессеренный) газ отводится с верха колонны. Насыщенный раствор ДЭА из куба абсорбера направляется в емкость расширения В02 (рабочее давление внутри емкости до 17 кг/см2 при t до 90°С).

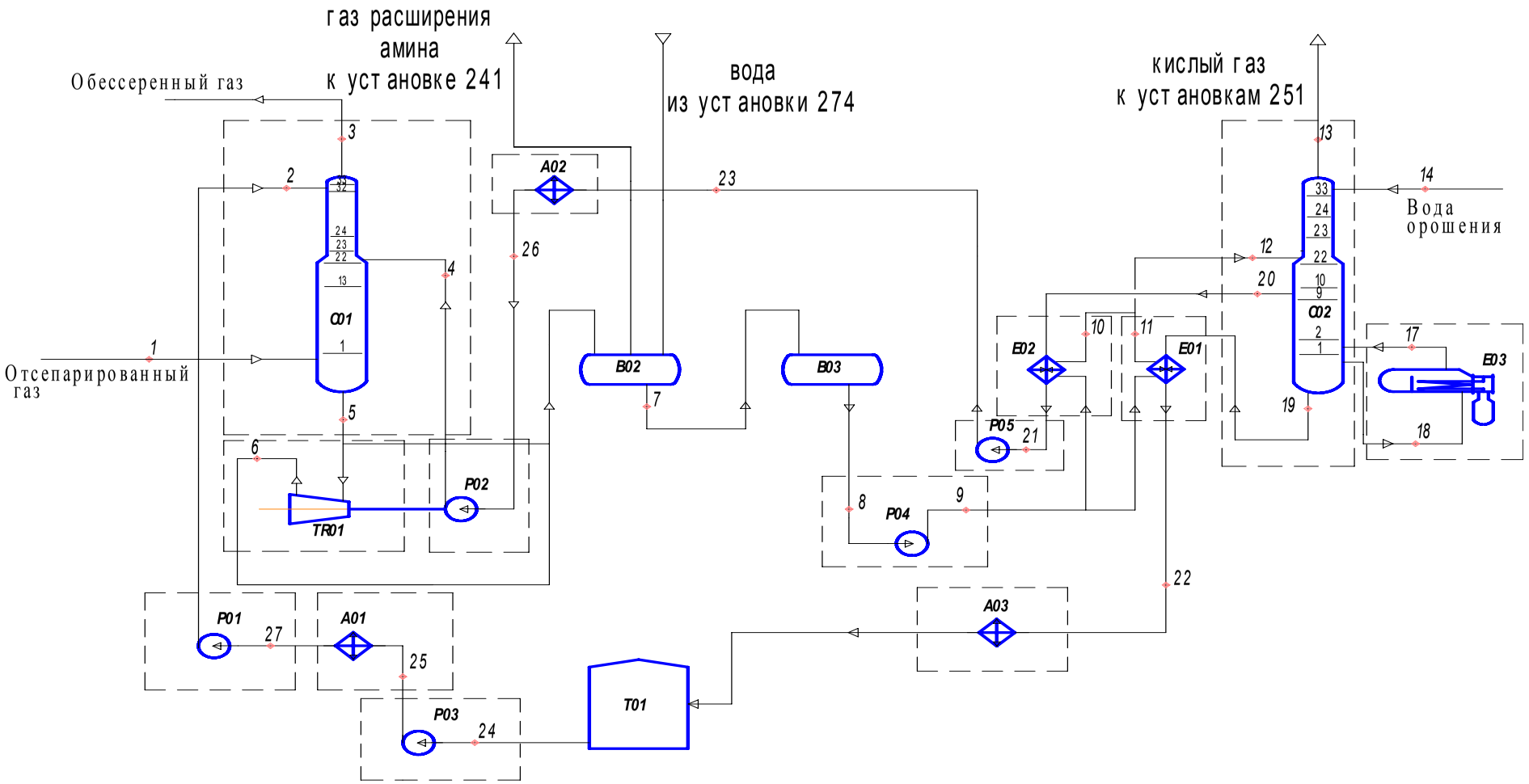


Рис.1 Технологическая (расчетная) схема У172/272

Емкость В02 предназначена для отделения газовой фазы, выделяющейся из насыщенного раствора амина за счет снижения давления. Газ расширения поступает на установку промывки и компремирования газа среднего давления, кроме того, в емкость поступает вода с установки осушки и отбензинивания. Насыщенный раствор ДЭА поступает в емкость вторичного расширения В03. Дегазированный насыщенный раствор ДЭА из емкости В03 поступает на прием насоса Р04. Насыщенный раствор ДЭА, поступающий от насосов Р04, направляется двумя потоками к рекуперативным теплообменникам Е01 и Е02. Один поток насыщенного раствора ДЭА поступает в трубное пространство теплообменника Е01, которое обеспечивает съем тепла с полурегенерированного амина, отводящегося из десорбера с 24-ой тарелки. Второй поток насыщенного амина подается в трубное пространство теплообменника Е02, который обеспечивает съем тепла с регенерированного раствора ДЭА , поступающего из куба регенератора С02. Оба потока насыщенного раствора ДЭА после теплообменников смешиваются и направляются в регенератор С02 на тарелку 10. Насыщенный раствор ДЭА при вводе в регенератор С02 однократно испаряется. Образовавшаяся при однократном испарении жидкая фаза раствора ДЭА из нижней части десорбера С02 поступает в межтрубное пространство рибойлера Е03, где нагревается и вновь испаряется за счет тепла конденсации водяного пара. Нагретый регенерированный раствор ДЭА выводится из рибойлера Е03. Поток кислых газов, водяного пара из рибойлера Е03 возвращается в десорбер С02 под 31-ую тарелку. Жидкий остаток поступает в куб колоны. Кислые газы выводятся из верхней части десорбера и поступают на дальнейшую переработку на установку получения серы. Вода из емкости орошения В04 насосом Р06 подается на охлаждение в АВО А04, а затем в верхнюю часть колонны на тарелку Т1 в качестве орошения. Кислые газы из емкости В04 выводятся на дальнейшую переработку. Полурегенерированный раствор после теплообменника Е01 поступает на насос Р05. Далее охлаждается холодильником А02 и подается на прием насоса Р02. Привод насоса осуществляется турбиной рекуперации энергии Тр01 совместно с электродвигателем, что позволяет уменьшить потребление энергии.

Для проведения эксергетического анализа использованы результаты измерений параметров работы установки, занесенные в режимные листы.

Эксергия, как термодинамический параметр потоков определялась по известной зависимости для эксергии потока вещества.

$$\Delta e = \Delta i - T_0 \Delta s, \qquad (2)$$

где Δi – разность весовых энтальпий компонентов смеси в исходном состоянии и в полученном продукте; Δs – разность весовых энтропий компонентов смеси в исходном состоянии и в полученном продукте [2].

При этом энтальпии и энтропии потоков определялись с помощью программы Hysys [3] с учетом давления, температуры и концентрации компонентов. Пример интерфейса программы приведен на рис. 2. В правом верхнем углу интерфейса введена информация об основных потоках, участвующих в технологическом процессе: очищенный газ, растворы ДЭА – насыщенный, регенерированный полурегенерированный; кислый газ, включающая в себя значения рабочих параметров системы: давление, температуру, расход и химический состава потоков. В остальных окнах интерфейса определены свойства, необходимые для дальнейшего анализа: приведенные значения энтальпии, энтропии.

В соответствии с методикой эксергетического анализа вся схема разделена на элементы по назначения контрольными поверхностями (рис. 1). Далее приведена методика анализа каждого элемента в отдельности [4]

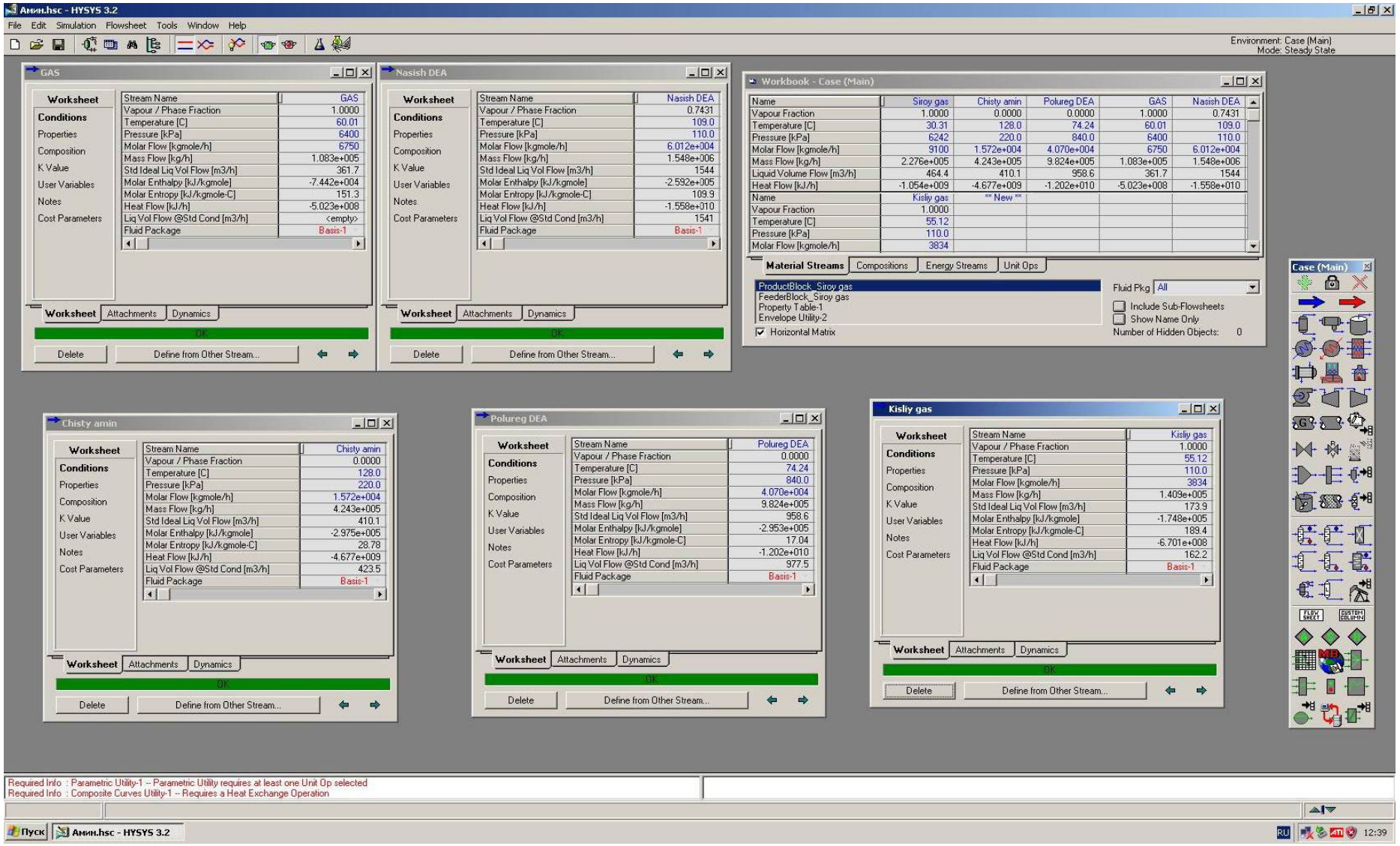
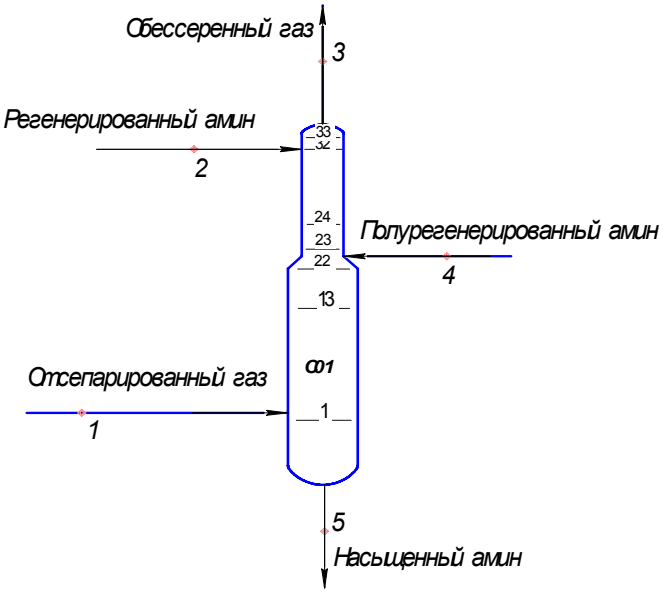


Рис. 2 Интерфейс программы HYSYS

Абсорбер С01



$$\eta^{C01}=E^{C01}вых/E^{C01}вх, \quad (3)$$

где

η^{C01} - эксергетический КПД абсорбера С01

E^{C01}вых - эксергия выходных потоков абсорбера С01

E^{C01}вх - эксергия входных потоков абсорбера С01

$$E^{C01}вх = G1*((i_1-i_{01}) - T_0*(s_1-s_{01})) + G2*((i_2-i_{02}) - T_0*(s_2-s_{02})) ++G4*((i_4-i_{04}) - T_0*(s_4-s_{04})), \quad (4)$$

где

T_0 - температура окружающей среды, К

G1 - расход отсепарированного газа абсорбера С01, кг/с

G2 - расход регенерированного амина абсорбера С01, кг/с

G4 - расход полурегенерированного амина абсорбера С01, кг/с

i_1 - энтальпия отсепарированного газа абсорбера С01, кДж/кг

i_2 - энтальпия регенерированного амина абсорбера С01, кДж/кг

i_4 - энтальпия полурегенерированного амина абсорбера С01, кДж/кг

i_{01} - энтальпия отсепарированного газа абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг

i_{02} - энтальпия регенерированного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг

i_{04} - энтальпия полурегенерированного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг

s_1 - энтропия отсепарированного газа абсорбера С01, кДж/кг*К

s_2 - энтропия регенерированного амина абсорбера С01, кДж/кг*К

s_4 - энтропия полурегенерированного амина абсорбера С01, кДж/кг*К

s_{01} - энтропия отсепарированного газа абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

s_{02} - энтропия регенерированного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

s_{04} - энтропия полурегенерированного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

$$E^{C01}вых = G3*y^{у/в}_3*((i_3-i_{03}) - T_0*(s_3-s_{03})) + G5*y^{H2S}_5*((i_5-i_{05}) - T_0*(s_5-s_{05})) + G5*y^{A}_5*((i_5-i_{05}) - T_0*(s_5-s_{05})), \quad (5)$$

где

G3 – расход обессеренного газа абсорбера С01, кг/с

G5 - расход насыщенного амина абсорбера С01, кг/с

i_3 - энтальпия обессеренного газа абсорбера С01, кДж/кг

i_5 - энтальпия насыщенного амина абсорбера С01, кДж/кг

i_{03} - энтальпия обессеренного газа абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг

i_{05} - энтальпия насыщенного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг

s_3 - энтропия обессеренного газа абсорбера С01, кДж/кг*К

s_5 - энтропия насыщенного амина абсорбера С01, кДж/кг*К

s_{03} - энтропия обессеренного газа абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

s_{05} - энтропия насыщенного амина абсорбера С01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

$y^{у/в}_3$ – доля углеводорода в обессеренном газе по отношению к исходной смеси

$$y^{у/в}_3 = G3*\xi^{у/в}_3 / G1, \quad (6)$$

где

$\xi^{у/в}_3$ - массовая доля углеводородов в обессеренном газе абсорбера С01

y^{H2S}_5 – доля сероводорода в насыщенном амине по отношению к исходной смеси

$$y^{H2S}_5 = G5*\xi^{H2S}_5 / (G1+G4), \quad (7)$$

где

ξ^{H2S}_5 - массовая доля сероводорода в насыщенном амине абсорбера С01

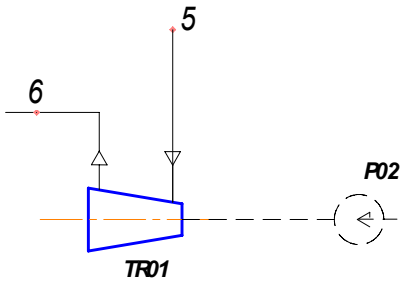
y^{A}_5 - доля амина в насыщенном амине по отношению к исходной смеси

$$y^{A}_5 = G5*\xi^{A}_5 / (G2+G4), \quad (8)$$

где

ξ^{A}_5 - массовая доля амина в насыщенном амине абсорбера С01

Турбина TR01



$$\eta^{TR01} = E^{TR01}вых / E^{TR01}вх, \quad (9)$$

где

η^{TR01} - эксергетический КПД турбины TR01

E^{TR01}вых - эксергия на выходе из турбины TR01

E^{TR01}вх - эксергия на входе в турбину TR01

$$E^{TR01}вх = G5*((i_5-i_{05}) - T_0*(s_5-s_{05})) \quad (10)$$

$$E^{TR01}вых = G6*((i_6-i_{06}) - T_0*(s_6-s_{06})) - N_{P02}, \quad (11)$$

где

G6 - расход насыщенного амина турбины TR01, кг/с

i_6 - энтальпия насыщенного амина турбины TR01, кДж/кг

i_{06} - энтальпия насыщенного амина турбины TR01 при нормальных условиях, кДж/кг

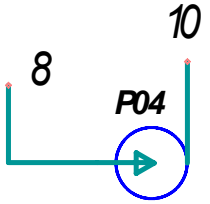
s_6 - энтропия насыщенного амина турбины TR01, кДж/(кг·К)

s_{06} - энтропия насыщенного амина турбины TR01 при нормальных условиях, кДж/кг*К

N_{P02} - мощность турбины TR01, кВт

В емкостях расширения В02 и ВО3 термодинамических процессов нет, поэтому эксергия остается постоянной.

Насос Р04



В соответствии с [18] в результате анализа примеров технических систем приняли, что потери в центробежном насосе составляют 10% от мощности насоса.

$$\eta^{P04} = (E^{P04}вх + N^{P04} - 0{,}1 * N^{P04}) / (E^{P04}вх + N^{P04}), \quad (12)$$

где

η^{P04} - эксергетический КПД насоса Р04

$E^{P04}вх$ - эксергия на входе в насос Р04

$$E^{P04}вх = G8*((i_8-i_{08}) - T_0*(s_8-s_{08})), \quad (13)$$

где

G8 - расход насыщенного амина емкости на входе насоса Р04, кг/с

i_8 - энтальпия насыщенного амина на входе насоса Р04, кДж/кг

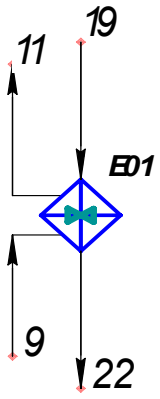
i_{08} - энтальпия насыщенного амина на входе насоса Р04 при нормальных условиях, кДж/кг

s_8 - энтропия насыщенного амина на входе насоса Р04, кДж/кг*К

s_{08} - энтропия насыщенного амина на входе насоса Р04 при нормальных условиях, кДж/кг*К

N^{P04} – мощность насоса Р04, кВт

Теплообменник Е01



$$\eta^{E01} = \tau e_1/\tau e_2, \quad (14)$$

где

η^{E01} - эксергетический КПД теплообменника Е01

τe_1 - эксергетическая температура насыщенного амина теплообменника Е01

τe_2 - эксергетическая температура регенерированного амина теплообменника Е01

$$\tau e_1 = (\tau'_1 + \tau'_2)/2 = ((T_9-T_0)/T_9 + (T_{11}-T_0)/T_{11})/2, \quad (15)$$

где

τ'_1 - эксергетическая температура насыщенного амина на входе в теплообменник Е01

τ'_2 - эксергетическая температура насыщенного амина на выходе из теплообменника Е01

T_9 - температура насыщенного амина на входе в теплообменник Е01, К

T_{11} - температура насыщенного амина на выходе из теплообменника Е01, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{19}-T_0)/T_{19} + (T_{22}-T_0)/T_{22})/2, \quad (16)$$

где

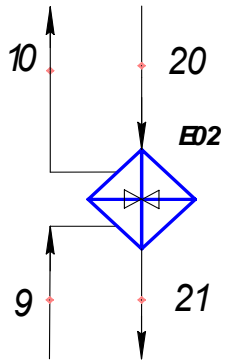
τ''_1 - эксергетическая температура регенерированного амина на входе в теплообменник ЕО1

τ''_2 - эксергетическая температура регенерированного амина на выходе из теплообменника ЕО1

T_{19} - температура регенерированного амина на входе в теплообменник Е01, К

T_{22} - температура регенерированного амина на выходе из теплообменника Е01, К

Теплообменник Е02



$$\eta^{E02} = \tau e_1/\tau e_2, \quad (17)$$

где

η^{E02} эксергетический КПД теплообменника ЕО2

τe_1 эксергетическая температура насыщенного амина теплообменника ЕО2

τe_2 эксергетическая температура полурегенерированного амина теплообменника Е02

$$\tau e_1 = (\tau'_1 + \tau'_2)/2 = ((T_9-T_0)/T_9 + (T_{10}-T_0)/T_{10})/2, \quad (18)$$

где

τ'_1 - эксергетическая температура насыщенного амина на входе в теплообменник ЕО2

τ'_2 - эксергетическая температура насыщенного амина на выходе из теплообменника Е02

T_9 - температура насыщенного амина на входе в теплообменник ЕО2, К

T_{10}- температура насыщенного амина на выходе из теплообменника ЕО2, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{20}-T_0)/T_{20} + (T_{21}-T_0)/T_{21})/2, \quad (19)$$

где

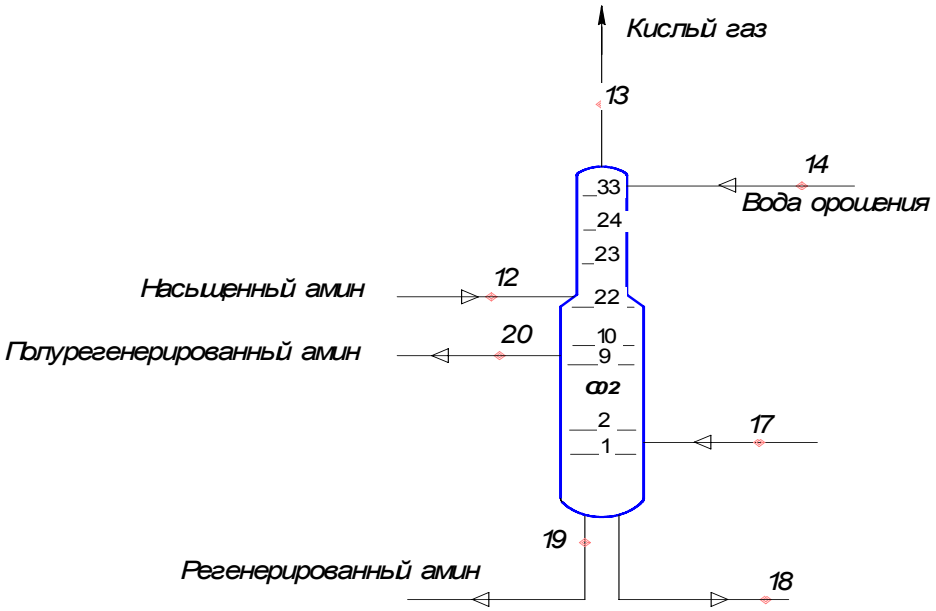
τ''_1- эксергетическая температура полурегенерированного амина на входе в теплообменник Е02

τ''_2- эксергетическая температура полурегенерированного амина на выходе из теплообменника Е02

T_{20}- температура полурегенерированного амина на входе в теплообменник Е02, К

T_{21}- температура полурегенерированного амина на выходе из теплообменника ЕО2,К

Десорбер С02



$$\eta^{C02}=E^{C02}вых/E^{C02}вх, \quad (20)$$

где η^{C02}- эксергетический КПД десорбера С02

E^{C02}вых - эксергия на выходе десорбера С02

E^{C02}вх - эксергия на входе десорбера С02

$$E^{C02}вх = G12*((i_{12}-i_{012}) - T_0*(s_{12}-s_{012})), \quad (21)$$

где G12 - расход насыщенного амина десорбера С02, кг/с

i_{12} - интальпия насыщенного амина десорбера С02, кДж/кг

i_{012} - интальпия насыщенного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{12} - энтропия насыщенного амина десорбера С02, кДж/кг*К

s_{012} - энтропия насыщенного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг*К

$$E^{C02}вых = G20*y^{H2S}_{20}*((i_{20}-i_{020}) - T_0*(s_{20}-s_{020})) + G20*y^{A}_{20}*((i_{20}-i_{020}) -$$
$$- T_0*(s_{20}-s_{020})) + G13*y^{H2S}_{13}*((i_{13}-i_{013}) - T_0*(s_{13}-s_{013})) + G19*y^{A}_{19}*((i_{19}-i_{019}) -$$
$$-T_0*(s_{19}-s_{019})), \quad (22)$$

где G20 – расход полурегенерированного амина десорбера С02, кг/с

G13 – расход кислого газа десорбера С02, кг/с

G19 – расход регенерированного амина десорбера С02, кг/с

i_{20} - интальпия полурегенерированного амина десорбера С02, кДж/кг

i_{13} - интальпия кислого газа десорбера С02, кДж/кг

i_{19} - интальпия регенерированного амина десорбера С02, кДж/кг

i_{020} - интальпия полурегенерированного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг

i_{013} - интальпия кислого газа десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг

i_{019} - интальпия регенерированного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{20} - энтропия полурегенерированного амина десорбера С02, кДж/кг*К

s_{13} - энтропия кислого газа десорбера С02, кДж/кг*К

s_{19} - энтропия регенерированного амина десорбера С02, кДж/кг*К

s_{020} - энтропия полурегенерированного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг*К

s_{013} - энтропия кислого газа десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг*К

s_{019} - энтропия регенерированного амина десорбера С02 при нормальных условиях, кДж/кг*К

y^{H2S}_{20} - доля сероводорода в полурегенерированном амине по отношению к исходной смеси

$$y^{H2S}_{20} = G20 * \xi^{H2S}_{20} / G12, \quad (23)$$

где ξ^{H2S}_{20} - массовая доля сероводорода в полурегенерированном амине десорбера С02

y^{A}_{20} - доля амина в полурегенерированном амине по отношению к исходной смеси

$$y^{A}_{20} = G20 * \xi^{A}_{20} / G12, \quad (24)$$

где ξ^{A}_{20} – массовая доля амина в полурегенерированном амине десорбера С02

y^{H2S}_{13} – доля сероводорода в кислом газе по отношению к исходной смеси

$$y^{H2S}_{13} = G13 * \xi^{H2S}_{13} / G12, \quad (25)$$

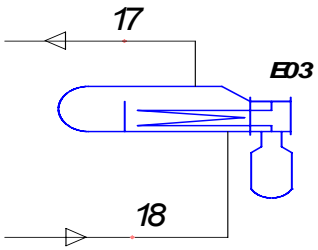
где ξ^{H2S}_{13} - массовая доля сероводорода в кислом газе десорбера С02

y^{A}_{19} - доля амина в регенерированном амине по отношению к исходной смеси

$$y^{A}_{19} = G19 * \xi^{A}_{19} / G12, \quad (26)$$

где ξ^{A}_{19} – массовая доля амина в регенерированном амине десорбера С02

Рибойлер Е03



$$\eta^{E03} = \tau e_1 / \tau e_2, \quad (27)$$

где η^{E03} - эксергетический КПД ребойлера Е03

τe_1 - эксергетическая температура водяного пара рибойлера Е03

τe_2 - эксергетическая температура регенерированного амина рибойлера Е03

$$\tau e_1 = (Tконд. - T_0)/Tконд, \quad (28)$$

где Тконд. – температура конденсации водяного пара ребойлера Е03, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{18}-T_0)/T_{18} + (T_{17}-T_0)/T_{17})/2, \quad (29)$$

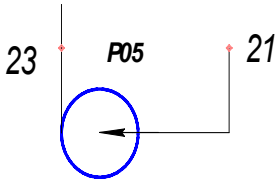
где τ''_1 - эксергетическая температура регенерированного амина на входе ребойлера Е03

τ''_2 - эксергетическая температура регенерированного амина на выходе ребойлера Е03

T_{18} – температура регенерированного амина на входе ребойлера Е03, К

T_{17} – температура регенерированного амина на выходе ребойлера Е03, К

Насос Р05



В соответствии с [18] в результате анализа примеров технических систем приняли, что потери в центробежном насосе составляют 10% от мощности насоса.

$$\eta^{P05} = (E^{P05}вх + N^{P05} - 0{,}1 * N^{P05}) / (E^{P05}вх + N^{P05}), \quad (30)$$

где η^{P05} - эксергетический КПД насоса Р05

E^{P05}вх - эксергия на входе насоса Р05

$$E^{P05}вх = G21*((i_{21}-i_{021}) - T_0*(s_{21}-s_{021})), \quad (31)$$

где G21 – расход полурегенерированного амина насоса Р05, кг/с

i_{21} - интальпия регенерированного амина насоса Р05, кДж/кг

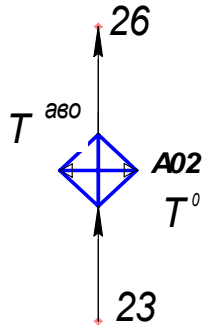
i_{021} - интальпия регенерированного амина насоса Р05 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{21} - энтропия регенерированного амина насоса Р05, кДж/кг*К

s_{021} - энтропия регенерированного амина насоса Р05, кДж/кг*К

N^{P05}– мощность насоса Р05, кВт

Воздушный холодильник А02



$$\eta^{A02} = \tau e_1/\tau e_2, \quad (32)$$

где η^{A02} - эксергетический КПД воздушного холодильника А02

τe_1- эксергетическая температура воздуха воздушного холодильника А02

τe_2 - эксергетическая температура полурегенерированного амина воздушного холодильника АО2

$$\tau e_1 = (\tau'_1 + \tau'_2)/2 = (T^{AO2}_{ABO} - T_0)/ T^{AO2}_{ABO}, \quad (33)$$

где τ'_1 - эксергетическая температура воздуха до воздушного холодильника А02

τ'_2 -эксергетическая температура воздуха после воздушного холодильника А02

T^{AO2}_{ABO} - температура аппарата воздушного охолождения А02, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{23} - T_0)/T_{23} + (T_{26} - T_0)/T_{26})/2, \quad (34)$$

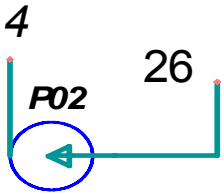
где τ''_1- эксергетическая температура полурегенерированного амина на входе воздушного холодильника А02

τ''_2- эксергетическая температура полурегенерированного амина на выходе воздушного холодильника А02

T_{23} - температура полурегенерированного амина на входе воздушного холодильника А02, К

T_{26} - температура полурегенерированного амина на выходе воздушного холодильника А02, К

Насос Р02



В соответствии с [18] в результате анализа примеров технических систем приняли, что потери в центробежном насосе составляют 10% от мощности насоса.

$$\eta^{P02} = (E^{P02}вх + N^{P02} - 0{,}1 * N^{P02}) / (E^{P02}вх + N^{P02}), \quad (35)$$

где η^{P02} - эксергетический КПД насоса Р02, E^{P02}вх - эксергия на входе насоса Р02

$$E^{P02}вх = G26*((i_{26} - i_{026}) - T_0*(s_{26} - s_{026}), \quad (36)$$

где G26 – расход полурегенерированного амина насоса Р02, кг/с

i_{26} - интальпия полурегенерированного амина насоса Р02, кДж/кг

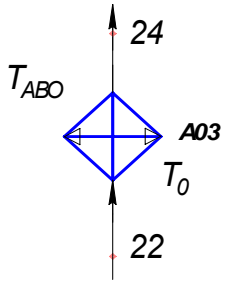
i_{026} - интальпия полурегенерированного амина насоса Р02 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{26} - энтропия полурегенерированного амина насоса Р02, кДж/кг*К

s_{026} - энтропия полурегенерированного амина насоса Р02 при нормальных условиях, кДж/кг*К

N^{P02}– мощность насоса Р02, кВт

Воздушный холодильник А03



$$\eta^{A03} = \tau e_1/\tau e_2, \quad (37)$$

где η^{A03} - эксергетический КПД воздушного холодильника А03

τe_1- эксергетическая температура воздуха воздушного холодильника А03

τe_2 - эксергетическая температура регенерированного амина воздушного холодильника АО3

$$\tau e_1 = (\tau'_1 + \tau'_2)/2 = (T^{AO3}_{ABO} - T_0)/ T^{AO3}_{ABO}, \quad (38)$$

где τ'_1 - эксергетическая температура воздуха до воздушного холодильника А03

τ'_2 эксергетическая температура воздуха после воздушного холодильника А03

T^{AO3}_{ABO} - температура аппарата воздушного охолождения А03, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{24}-T_0)/T_{24} + (T_{22}-T_0)/T_{22})/2, \quad (39)$$

где τ''_1- эксергетическая температура регенерированного амина на входе воздушного холодильника А03

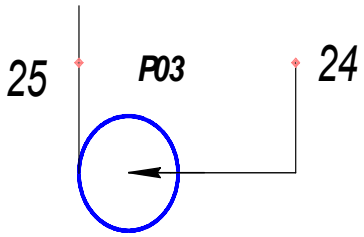
τ''_2- эксергетическая температура регенерированного амина на выходе воздушного холодильника А03

T_{22} - температура регенерированного амина на входе воздушного холодильника А03, К

T_{24} - температура регенерированного амина на выходе воздушного холодильника А03, К

В емкости расширения Т01 термодинамических процессов нет, поэтому эксергия остается постоянной.

Насос Р03



В соответствии с [18] в результате анализа примеров технических систем приняли, что потери в центробежном насосе составляют 10% от мощности насоса.

$$\eta^{P03} = (E^{P03}вх + N^{P03} - 0{,}1 * N^{P03}) / (E^{P03}вх + N^{P03}), \quad (40)$$

где η^{P03} - эксергетический КПД насоса Р03

E^{P03}вх - эксергия на входе насоса Р03

$$E^{P03}вх = G24*((i_{24}-i_{024}) - T_0*(s_{24}-s_{024})), \quad (41)$$

где G24 – расход регенерированного амина насоса Р03, кг/с

i_{24} - интальпия регенерированного амина насоса Р03, кДж/кг

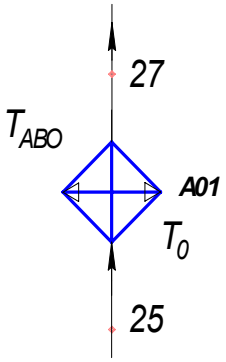
i_{024} - интальпия регенерированного амина насоса Р03 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{24} - энтропия регенерированного амина насоса Р03, кДж/кг*К

s_{024} - энтропия регенерированного амина насоса Р03, кДж/кг*К

N^{P03}– мощность насоса Р03, кВт

Воздушный холодильник А01



$$\eta^{A01} = \tau e_1/\tau e_2, \quad (42)$$

где η^{A01} - эксергетический КПД воздушного холодильника А01

τe_1- эксергетическая температура воздуха воздушного холодильника А01

τe_2 - эксергетическая температура регенерированного амина воздушного холодильника АО1

$$\tau e_1 = (\tau'_1 + \tau'_2)/2 = (T^{AO1}_{ABO} - T_0)/ T^{AO1}_{ABO}, \quad (43)$$

где τ'_1 - эксергетическая температура воздуха до воздушного холодильника А01

τ'_2 эксергетическая температура воздуха после воздушного холодильника А01

T^{AO1}_{ABO} - температура аппарата воздушного охолождения А01, К

$$\tau e_2 = (\tau''_1 + \tau''_2)/2 = ((T_{25}-T_0)/T_{25} + (T_{27}-T_0)/T_{27})/2, \quad (44)$$

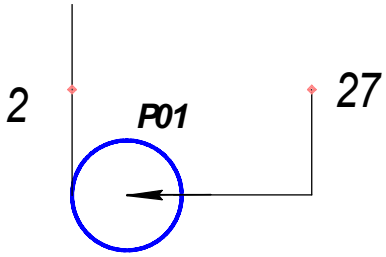
где τ''_1- эксергетическая температура регенерированного амина на входе воздушного холодильника А01

τ''_2- эксергетическая температура регенерированного амина на выходе воздушного холодильника А01

T_{25} - температура регенерированного амина на входе воздушного холодильника АО1, К

T_{27} - температура регенерированного амина на выходе воздушного холодильника АО1, К

Насос Р01



В соответствии с [18] в результате анализа примеров технических систем приняли, что потери в центробежном насосе составляют 10% от мощности насоса.

$$\eta^{P01} = (E^{P01}вх + N^{P01} - 0{,}1 * N^{P01}) / (E^{P01}вх + N^{P01}), \quad (45)$$

где η^{P01} - эксергетический КПД насоса Р01; E^{P01}вх - эксергия на входе насоса Р01

$$E^{P01}вх = G27*((i_{27}-i_{027}) - T_0*(s_{27}-s_{027})), \quad (46)$$

где G27 – расход регенерированного амина насоса Р01, кг/с

i_{27} - интальпия регенерированного амина насоса Р01, кДж/кг

i_{027} - интальпия регенерированного амина насоса Р01 при нормальных условиях, кДж/кг

s_{27} - энтропия регенерированного амина насоса Р01, кДж/кг*К

s_{027} - энтропия регенерированного амина насоса Р01, кДж/кг*К

N^{P01} – мощность насоса Р01, кВт

Расчет эксергетического КПД системы в целом [18].

$$\eta^{сист.} = (\sum Евых - E^{“}тр.)/ (\sum Евх - E^{‘}тр.), \quad (47)$$

где $\sum$Евых – сумма эксергии на выходе из системы; $\sum$Евх – сумма эксергии на входе в систему; $E^{“}$тр. – транзитная эксергия на выходе; $E^{“}$тр. – транзитная эксергия на входе.

После подстановки

$$\eta^{сист.} = (G3*y^{у/в}{}_3*((i_3-i_{03}) - T_0*(s_3-s_{03})) + G13*y^{H2S}{}_{13}*((i_{13}-i_{013}) - T_0*(s_{13}-s_{013})) - (G5*y^{H2S}{}_5*((i_5-i_{05}) - T_0*(s_5-s_{05})) + G5*y^{A}{}_5*((i_5-i_{05}) - T_0*(s_5-s_{05})) + G20*y^{H2S}{}_{20}*((i_{20}-i_{020}) - T_0*(s_{20}-s_{020})) + G20*y^{A}{}_{20}*((i_{20}-i_{020}) - T_0*(s_{20}-s_{020})) + G19*y^{A}{}_{19}*((i_{19}-i_{019}) - T_0*(s_{19}-s_{019})))) / (G1*((i_1-i_{01}) - T_0*(s_1-s_{01})) - (G2*((i_2-i_{02}) - T_0*(s_2-s_{02})) + G4*((i_4-i_{04}) - T_0*(s_4-s_{04})) + G12*((i_{12}-i_{012}) - T_0*(s_{12}-s_{012}))))$$

Результаты расчета эксергетических КПД элементов системы сведены в таблицу.

Результаты эксергетического расчета Таблица 1

Название элемента схемы	Значение эксергетического КПД
Абсорбер С01	0,33
Турбина Тр01	0,98
Насос Р04	0,99
Теплообменник Е01	0,22
Теплообменник Е02	0,22
Десорбер С02	0,11
Ребойлер Е03	0,74
Насос Р05	0,99
Воздушный холодильник А02	0,15
Насос Р02	0,96
Воздушный холодильник А02	0,48
Насос Р03	0,94
Воздушный холодильник А01	0,57
Насос Р01	0,89

Эксергетический КПД системы в целом определен величиной 0,207

Степень термодинамического совершенства элементов системы имеет большой диапазон значений: от 0,11 до 0,99. С целью повышения общего значения эксергетического КПД системы, следующим этапом работы будет анализ эксергетических потерь в основных технологических элементах – абсорбере и десорбере и теплообменных аппаратах и воздушных холодильниках и оптимизация их работы.

В результате расчетов было определено значение эксергетического КПД каждого из элементов и технологической схемы в целом. На первом этапе исследования с использованием эксергетического метода анализа проведена оценка состояния системы на настоящее время, выявлены некоторые недостатки, которые, в дальнейшем, предполагается устранить с целью улучшения качественных показателей работы системы.

Литература

1. Мишин В.М. Перарботка природного газа и кондесата. – М., ACADEMA, 1999.- 445 с.
2. Бродянский В.М. Эксергетический метод и перспективы его развития// Теплоэнергетика, 1988
3. Лисицин Н.В., Федоров В.И. Фазовый состав и физические свойства многокомпонентных смесей в компьютерной системе Hysys. Учебное пособие, - СпБ.: СПБГТИ(ТУ), 2005.-38с
4. Сажин Б.С., Булеков А.П. Эксергетический анализ в химической технологии, - М., 1992

УДК 532.61; 546.32.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НАТРИЙ-КАЛИЙ

Алчагиров Б. Б., Афаунова Л. Х., Кегадуева З. А., Архестов Р. Х., Таова Т. М.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Россия, г. Нальчик

Щелочные металлы и их сплавы обладают рядом уникальных теплофизических свойств и находят широкое применение в современной технике и технологии, например, в качестве теплоносителей ядерных энергетических установок, рабочих тел тепловых труб и др. [1-3]. В связи с этим изучение физико-химических свойств этих объектов представляет как практический, так и значительный научный интерес для дальнейшего развития теории поверхностных явлений в расплавах и жидкого состояния в целом. Поверхностное натяжение (ПН) и работа выхода электрона (РВЭ) жидких растворов бинарных систем щелочных металлов на основе лития с частичным или полным расслоением в жидком состоянии остаются малоизученными. Анализ литературных данных об изотермах концентрационной зависимости ПН $\sigma(x)$ бинарной системы Na-K показывает, что они носят противоречивый характер [4,5].

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения температурных и концентрационных зависимостей плотности, ПН и работы выхода электрона (РВЭ) сплавов натрия на основе лития, а также ПН 15 сплавов системы Na-K в полном концентрационном интервале составов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения плотности и поверхностного натяжения осуществлялись методом большой капли [6,7], работа выхода электрона определялась фотоэлектрическим методом Фаулера [8]. Погрешности измерений составили, соответственно, 0,2%, 1,2% и 1,5%. Отметим, что измерения РВЭ лития в твердом состоянии проводились на массивных поликристаллических образцах марки ЛЭ-1 технической чистоты, дополнительно подвергнутых очистке методом фильтрации через тонкие капилляры. Методика и особенности измерений описаны в [9]. Чистота исходных компонентов сплавов составили не менее 99.85% для Li и 99,995% - для Na и K.

Поверхностное натяжение измерялось в интервале от ликвидусных температур сплавов до 450 K. Юстировка подложек вдоль горизонтальной плоскости перед измерениями ПН осуществлялась катетометром В-630 с учетом выводов работы [10]. Фотографирование производилось длиннофокусной фотокамерой с объективом Индустар-37, обеспечивающей негативное изображение контура капли с оптимальным (4-5-кратным) увеличением [7]. Обмер негативных фотоизображений капель отдельных сплавов производился на измерительном микроскопе УИМ-21. Расчеты ПН выполнялись на ЭВМ.

Измерения осуществлялись в воздушном термостате, в который устанавливалась измерительная ячейка [11,12] (прибор), жестко закрепленная на вращающейся рамке. Термостат может вращаться как вокруг горизонтальной, так и вертикальной оси на любой угол, поэтому прибор можно ориентировать и фиксировать в пространстве в любом положении. Устройство для интенсивного перемешивания воздуха внутри термостата позволяло поддерживать необходимое безградиентное температурное поле и его постоянство с точностью $\pm 0,3$ K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследований теплофизических свойств системы Li-Na представлены на рис. 1-3. В изученной области околоэвтектических составов концентрационная зависимость плотности повышается по мере обогащения сплавов натрием по линейному закону, что согласуется с данными работы [13].

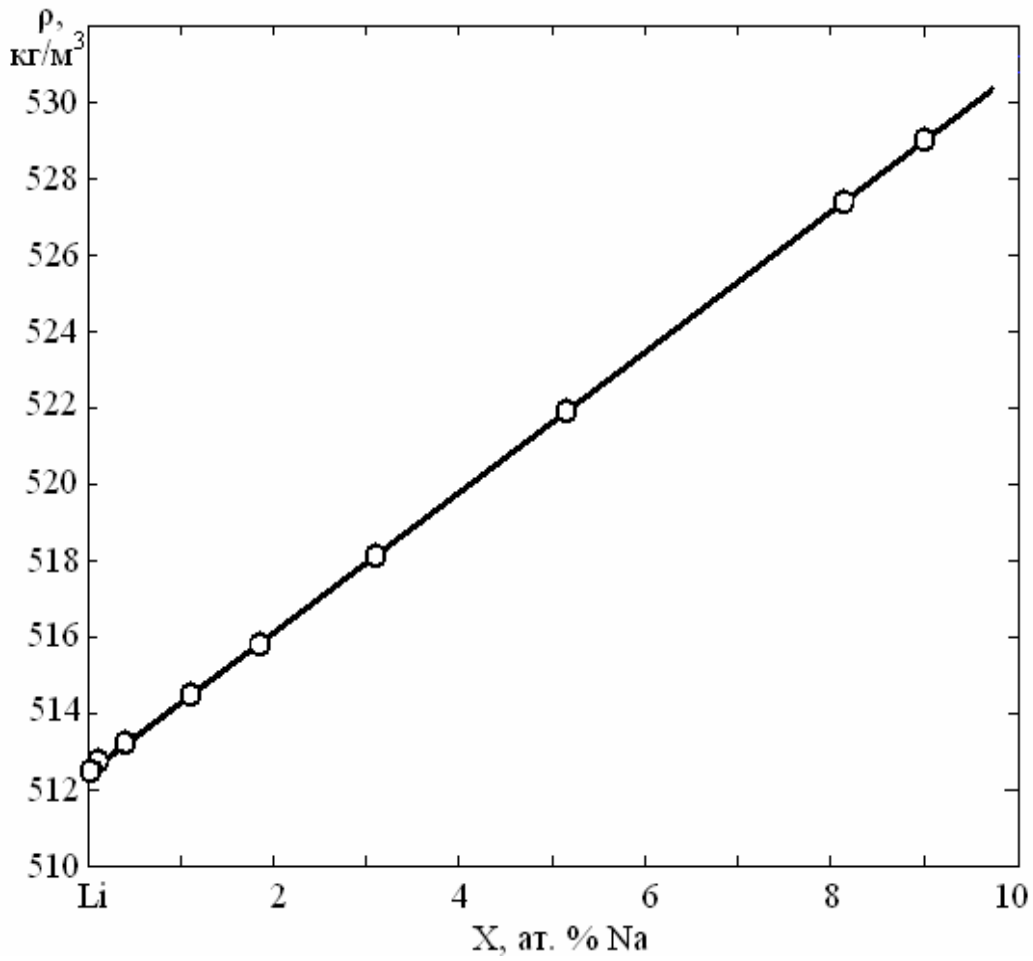


Рис. 1. Изотерма плотности расплавов натрия на основе лития при 500 К

Как отмечено выше, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о РВЭ и поверхностной энергии (ПЭ) или натяжении сплавов лития с натрием. Имеются лишь теоретические расчеты РВЭ и ПЭ для отдельных кристаллографических граней сплавов лития с щелочными металлами [14-16], результаты которых также представлены на рисунках 2 и 3.

Полученная нами изотерма ПН сплавов Li – Na (рис. 2) свидетельствует о значительной поверхностной активности натрия в сплавах с литием: добавка нескольких процентов Na к Li приводит к понижению ПН сплавов на 100 мДж/м^2, а предельная поверхностная активность Na в сплавах с Li достигает ~ 3500 мН/м·ат. доли. Примечательно, что эвтектическая точка на диаграмме состояния изученной системы не находит отражения на изотерме ПН в виде каких-либо экстремумов.

Значительное отличие экспериментальных данных ПН сплавов Li-Na от теоретически рассчитанных авторами [16] можно объяснить тем, что у металлов или сплавов в твердом состоянии поверхностная энергия обычно больше поверхностного натяжения в жидком состоянии на 10-15% [17], а главное, результаты теоретических расчетов ПН металлов все еще значительно уступают по точности экспериментально построенным концентрационным зависимостям поверхностного натяжения.

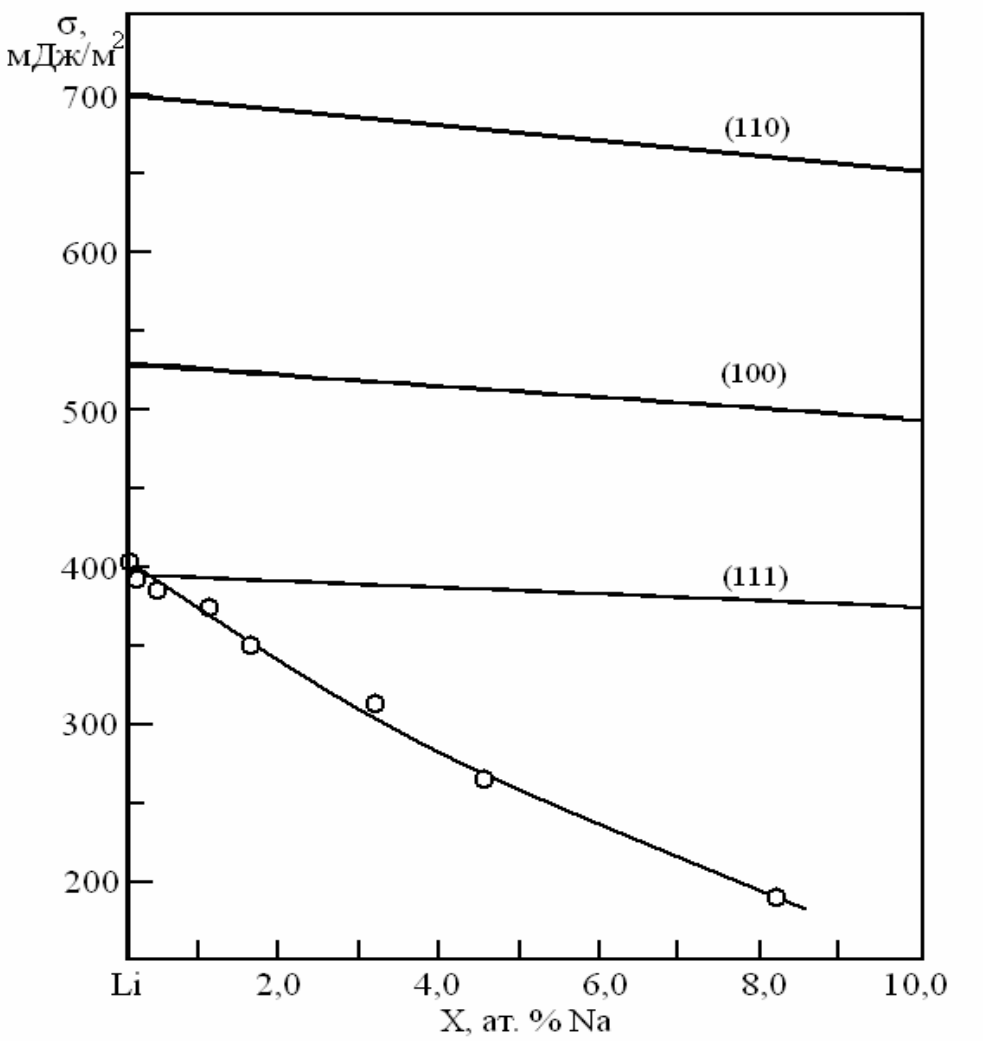


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов Li-Na при 500К: сплошные линии – результаты теоретических расчетов Kiejna A. и Wojciehowski K.F. [16], экспериментальные точки – данные настоящей работы

Результаты измерений РВЭ (рис. 3) также подтверждают высокую активность Na в сплавах с Li: предельная электронная активность Na составила ~ 140 эВ/ат. доли. Такое поведение изотерм ПН и РВЭ и следовало ожидать, так как ПН и РВЭ, являясь важнейшими энергетическими характеристиками поверхностей конденсированных фаз, тесно связаны и коррелируют друг с другом [18].

Изотерма ПН $\sigma(x,T)$ системы Na-K, построенная в работе [5] (рис. 4, нижняя кривая) показывает, что эвтектической точке на диаграмме фазовых состояний отвечает широкий минимум на *σ(x)*, «глубина» которого (~ 16 мН/м) в несколько раз превышает ошибку эксперимента. Наиболее полно, с использованием металлов высокой чистоты, в условиях высокого статического вакуума и при соблюдении термодинамического равновесия исследуемой поверхности со своим насыщенным паром, в работе [19] было изучено ПН системы Na-K в интервале составов от чистого калия до 76 ат.% Na в K (рис. 4, верхняя кривая). Оказалось, что на изотерме ПН в изученном интервале составов, в отличие от данных [5], не обнаруживаются какие-либо особенности вблизи сплава эвтектического состава.

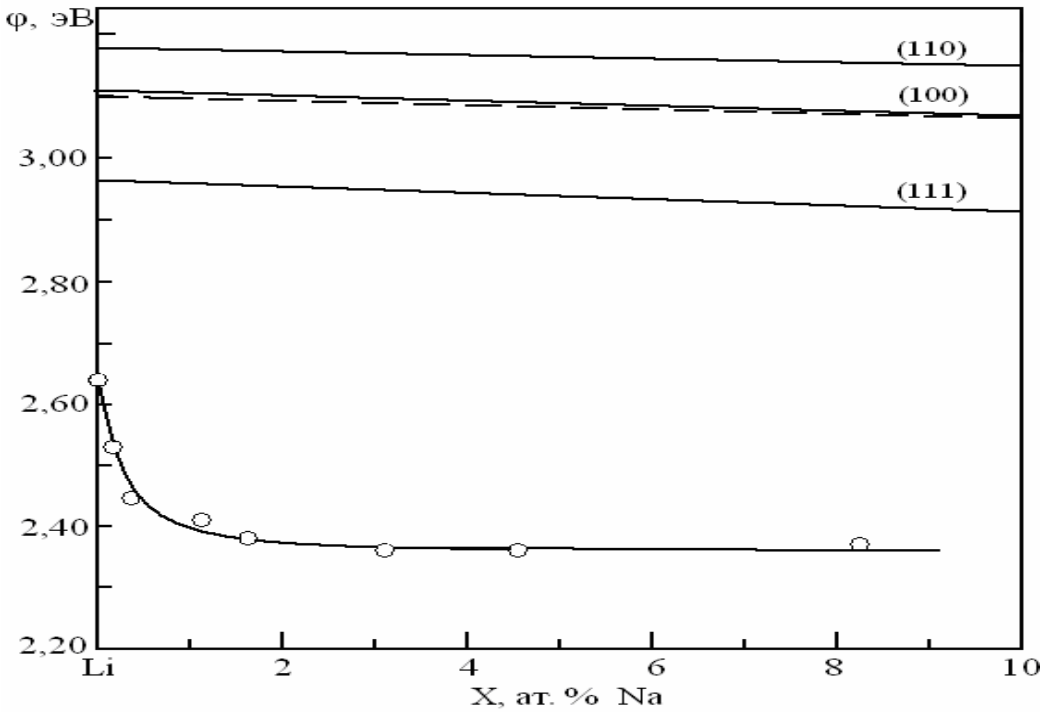


Рис. 3. РВЭ сплавов натрия на основе лития: сплошные линии – результаты теоретических расчетов ПЭ для отдельных граней сплавов Li-Na в твердом состоянии [16], экспериментальные точки - наши данные.

Однако в работе [19] осталась не изученной наиболее интересная область составов сплавов системы Na-K с содержанием до 24 ат.% K в Na. В этих сплавах, согласно

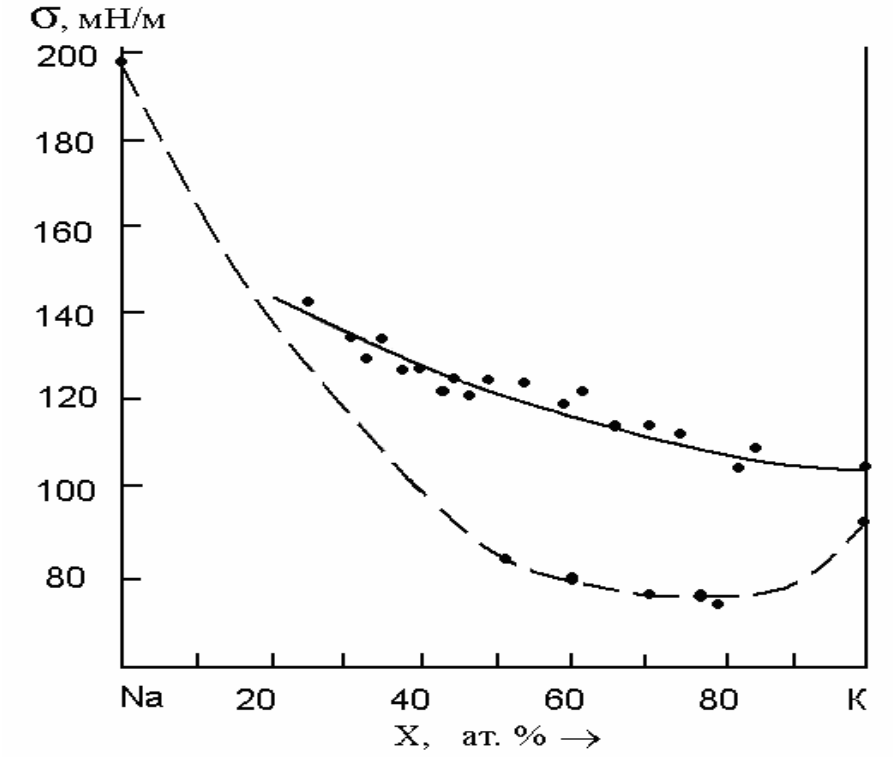


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения *σ(x)* сплавов системы натрий - калий (Т = 375К): штриховая линия – данные Р. Лебедева и П. Пугачевича [5], сплошная линия – данные [19]

теориям поверхностной сегрегации и критериям поверхностной активности [20], следует ожидать значительную поверхностную активность калия в растворах на основе натрия.

Полученные результаты измерения ПН Na-K графически представлены на рис. 5, из которого следует, что в интервале температур 350-450 К температурные зависимости ПН растворов Na-K описываются линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами (ТКПН).

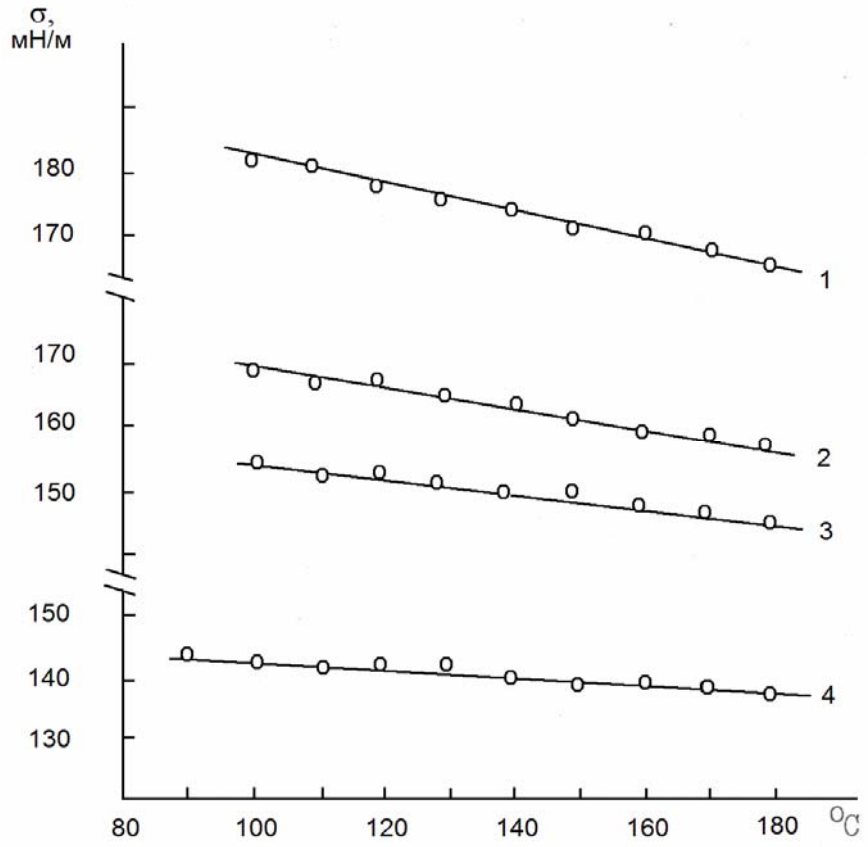


Рис. 5. Температурные зависимости поверхностного натяжения некоторых сплавов Na с добавками K: 1 – 2,8 ат.% K, 2 – 6,2 ат.% K, 3 – 12,0 ат.% K, 4 – 17,1 ат.% K в Na

По мере увеличения содержания калия в сплавах с натрием ТКПН по абсолютной величине уменьшаются. По нашему мнению, температурная зависимость ПН жидких сплавов Na с K определяется главным образом двумя, одновременно протекающими процессами: понижением ПН по мере повышения температуры (т.е. с ростом поверхностной энтропии) и адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности сплавов.

Изотерма ПН сплавов системы натрий-калий, построенная для температуры 375 К, показана на рис. 6 (кривая 1, черные точки) в сравнении с данными работы [19] (светлые точки). Они свидетельствуют об удовлетворительном согласии результатов обеих работ: в них не нашло подтверждение о наличии минимума на изотерме ПН системы Na-K вблизи сплавов эвтектических составов, полученного ранее П. Пугачевичем и сотр. [5] (рис. 6, кривая 3).

Следует отметить, что на изотерме работы выхода электрона (РВЭ) системы Na-K также не обнаруживаются особенности в области эвтектического состава системы Na-K [21].

Теоретические расчеты изотермы ПН $\sigma(x)$ и адсорбции калия в системе Na-K на

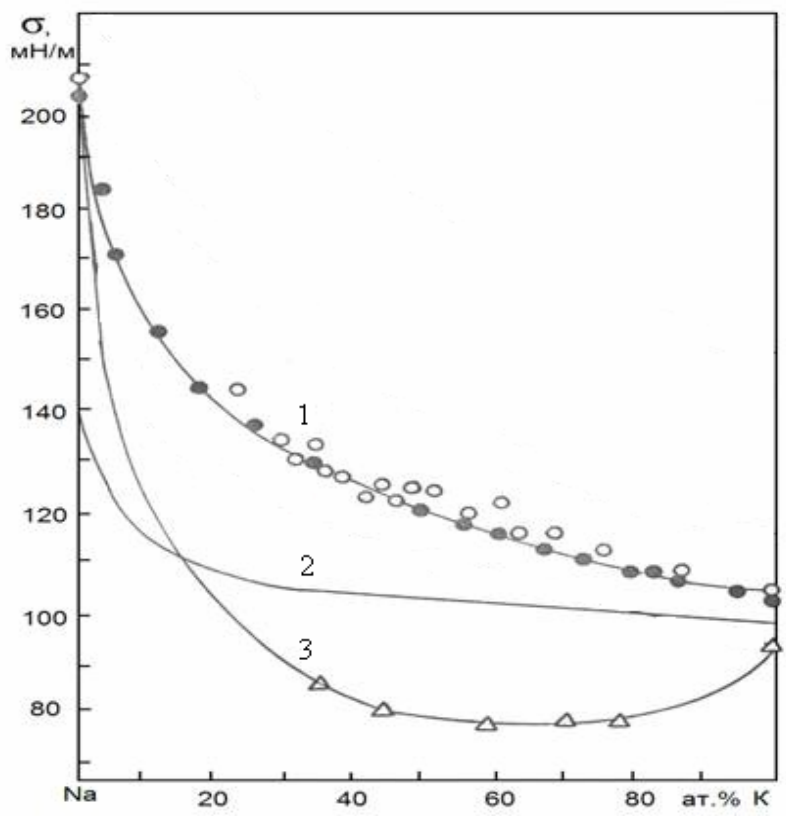


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения сплавов системы натрий – калий: 1 – эксперимент: ● – настоящая работа; ○ – по данным [19] (Б. Алчагиров и сотр.), T = 375 K; 2 – теоретические расчеты (А. Шебзухов и сотр.) [14,15], T = 375 K; 3 – экспериментальные данные (П. Пугачевич и сотр.), [5], T = 375 K

основе электронно-статистической теории (см. табл.) также не подтверждают наличие минимума на $\sigma(x)$ (кривая 2 на рис. 6) [14,15]. Заметим, что авторы [14,15] располагали лишь единственными в то время экспериментальными данными П. Пугачевича [5] и старались найти согласие с экспериментом (расчеты ПН велись до сотых долей мН/м, что намного превышает не только погрешность расчетов, но и измерения ПН). Но, как было показано впоследствии [19], данные [5] из-за значительного количества примесей в образцах натрия и калия (до 2% остальных щелочных металлов) действительно оказались ошибочными.

Результаты расчетов ПН сплавов системы Na-K при T = 400K [14,15]

Калий, ат. доли	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
σ, мН/м	145,97	102,88	101,35	100,41	99,80	99,38	99,07	98,84	98,62	98,41	98,21

Как и следовало ожидать, например, из термодинамических критериев оценки поверхностной активности компонентов [20], наши данные свидетельствуют о высокой поверхностной активности калия в области его небольшого содержания в сплаве: добавка 10 ат.% калия к натрию понижает ПН на 20 % и более, рис. 6. Значение предельной поверхностной активности калия, по нашим расчетам, составило порядка 1000 мН/(м·ат. доли).

Об этом же свидетельствуют и результаты расчетов адсорбции К в сплавах с Na в «N» - варианте [22,23], (рис. 7). Из них следует, что максимальное значение адсорбции К на поверхности расплавов достигается в области составов сплавов с 13 ат.% К в Na.

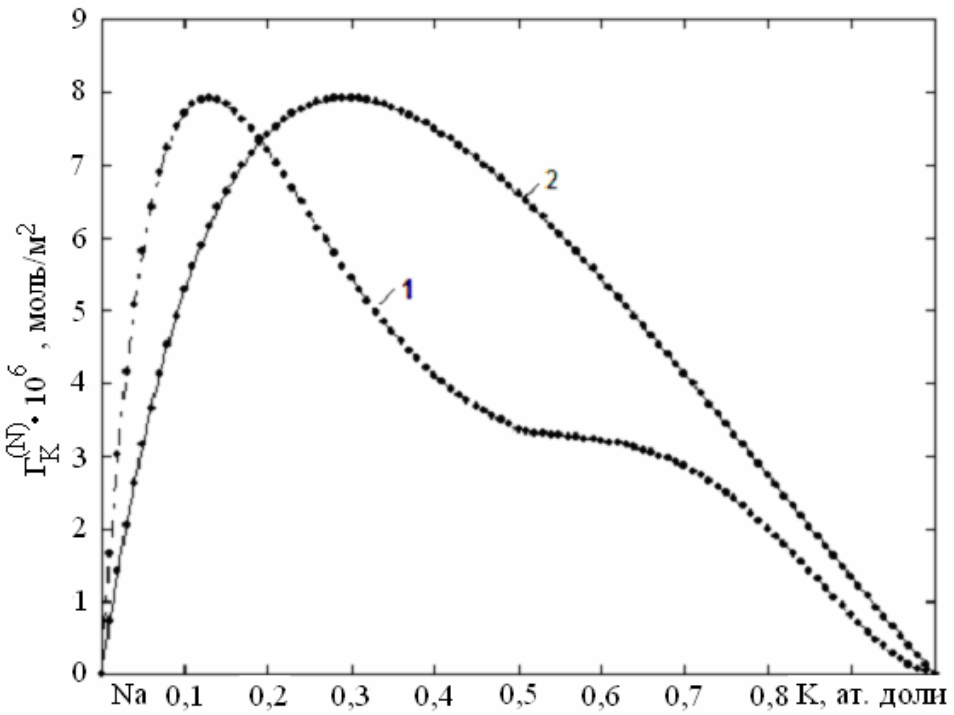


Рис. 7. Результаты расчетов адсорбции калия в сплавах Na-K при Т=385 К: 1 -без учета активности К, 2 -с учетом активности К

Следует подчеркнуть, что изотерма адсорбции калия $\Gamma_K^{(N)}$ в сплавах с натрием, рассчитанная П. Пугачевичем и сотр. на основе собственных данных о ПН рассматриваемой системы [5], имеет сложный вид: при температуре 375 К на ней обнаруживаются два максимума, соответственно, в области составов 5÷6 ат. % К в Na и 17÷18 ат. % К в Na. Изотерма $\Gamma_K^{(N)}$ затем плавно спадает до нуля и переходит в отрицательную область, где она имеет значительный минимум при концентрации 80÷90 ат.% К в Na. По мере повышения температуры происходит постепенное сглаживание и исчезновение второго максимума. Подобный ход знакопеременной изотермы адсорбции калия обусловлен, в первую очередь, наличием экстремума на изотерме ПН Na-K, полученной в [5].

ВЫВОДЫ:

1. Впервые определены концентрационные зависимости поверхностного натяжения и работы выхода электрона сплавов натрия на основе лития. Показано, что добавки натрия (до 10 ат.%) к литию повышают плотность и приводят к понижению поверхностного натяжения и работы выхода электрона сплавов.
2. Температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения сплавов натрия с калием линейно убывают с температурой. Не подтвержден ранее отмеченный в литературе минимум на изотерме ПН сплавов системы натрий-калий вблизи эвтектического состава.
3. Калий адсорбируется на поверхности расплавов во всем концентрационном интервале составов сплавов и проходит через максимум вблизи сплавов с содержанием около 13 ат. % калия в натрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МОН КБР по Проекту № 09-08-96531 «р_а_юг»

Список литературы

1. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. и др. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. – 263 с.

2. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Щелочные металлы и сплавы с их участием - перспективные материалы современной техники и энергетики. Сб. «Физика и химия перспективных материалов». - Нальчик: КБГУ, 1998. - С. 40 - 44.

3. Ивановский М.Н., Логинов Н.И., Миловидова А.В. и др. Натрий - калиевый сплав эвтектического состава – теплоноситель космических ядерных энергетических установок // Труды межд. семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)», Нальчик 11-15 июня 2001г. - Нальчик: КБГУ, 2001. - С. 116-120.

4. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ.-М.: ИВТАН. – 1991. - №3 (89), 4 (90). – 180 с.

5. Лебедев Р.В., Пугачевич П.П. Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах щелочных металлов // ЖФХ. – 1969. - Т. 43. - № 5. - С. 1286-1287.

6. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. – Спб.: Изд. Химия, 1994. – 400 с.

7. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. – Нальчик: Кабардино-Балкарский ун.-т, 2000. – 94 с.

8. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. – М.: Изд-во «Наука», 1966. – 564 с.

9. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М., Архестов Р.Х. Мозговой А.Г., Коков З.А. Прибор для измерения теплофизических характеристик металлов и сплавов // ПТЭ. 2009. №3. С. 148-151.

10. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М. К методу большой (лежащей) капли: влияние негоризонтальности подложки на точность определения поверхностного натяжения // ПТЭ. – 1998. - № 3. - С. 131 – 133.

11. Афаунова Л.Х., Кегадуева З.А., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х. Прибор для изучения теплофизических свойств расплавов с участием лития // Межрегиональный Пагуошский симпозиум «Наука и высшая школа Чеченской республики: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотудрничества». Тезисы докладов. – Грозный: Академия наук Чеченской Республики, 2010. С. 147-149.

12. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Прибор для определения поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических растворов в полном концентрационном интервале составов. Патент № 2086957 от 10.08.1997г.

13. Frank A. Kanda, Robert C. Faxon and Douglas V. Keller. The Determination of the Liquid Immiscibility Boundaries of the Lithium-Sodium and Thallium-Selenium Systems // Physics and Chemistry of Liquids. (1968). V. 1. P. 61-73.

14. Шебзухов А.А., Осико Т.П. К электронно-статистической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов. Сб. «Физика межфазных явлений». - Нальчик: Кабардино-Балкарский госуниверситет, 1977. - Вып. 2. - С. 17-24.

15. Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. - М.: ИВТАН. - 1980. - № 5 (31). - 142 с.

16. Kiejna A., Wojciehowski K.F. Surface properties of alkali-metal alloys // Journ. Phys. C: Solid State Phys. (1983). V. 16. P. 6883-6896.

17. Alchagirov B.B. The relation between surface energies of metals in solid and liquid phases in light of the reported elevated experimental values. High Temperature Capillarity (HTC - 2007). 5 International Conference. ABSTRACTS. Alicante, Spain. March 21 – 24, 2007. P. 109.

18. Алчагиров Б.Б. Связь поверхностной энергии с работой выхода электрона бинарных металлических растворов // ЖФХ – 1990. - Т. 64. - №11. - С. 2983-2987.

19. Осико Т.П., Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы натрий – калий // ТВТ. – 1987. - Т. 25. - №4. - С. 809-812.

20. Попель С.И. О критериях поверхностной активности компонентов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. - М.: Металлургия, 1994. - 440 с.

21. Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. Работа выхода электрона щелочных металлов и сплавов с их участием. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - М.: ТФЦ. РАН. – 1989. - № 5 (79), 4 (90) – 146 с.

22. Алчагиров Б.Б**.,** Афаунова Л.Х*.,* Таова Т.М. и др. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий: учет активности компонентов // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. – 2009. - Вып. 12. - С. 9-11.

23. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов (Учебно-методическое пособие). - Нальчик: КБГУ, 2004. - 58 с.

УДК 536.423.4, 535.5

ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИЗКО - И ВЫСОКОКИПЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Терехов В. И., Шишкин Н. Е.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Россия, г. Новосибирск

Испарение капель многокомпонентных смесей происходит во многих технологических процессах, при горении топлив сложного состава в различных химико-технологических и энергетических установках. В последнее время внимание исследователей все более пристальное внимание привлекают процессы испарения жидких капель [1-7] в том числе и на твердой поверхности [8-10], важных при проведении медицинской диагностики, производстве структурированных поверхностей. В фармацевтике, где характер сушки изготавливаемых медицинских препаратов оказывает сильное влияние на их свойства, требуется знание законов тепломассопереноса для испарения многокомпонентных жидкостей с поверхности сферических частиц. Во всех случаях важными определяемыми параметрами являются температура и интенсивность уноса компонентов на поверхности испаряющейся капли. Особенно сложным является процесс испарения многокомпонентных растворов хорошо смешивающихся чистых жидкостей, отличающихся по своим физическим свойствам. Это происходит из-за того, что вначале более интенсивно испаряются легкие компоненты, что в итоге сильно сказывается на интегральном тепломассопереносе.

В настоящей работе экспериментально исследуется процесс испарения капель водных растворов. В качестве второй компоненты в смеси использовались легколетучие (температура кипения ниже, чем у воды) - ацетон, метанол и этанол, а также высококипящие жидкости, такие, как глицерин, серная и ортофосфорная кислоты, для которых температура кипения может достигать 300 ^{0}C. Представлены результаты измерения концентрации компонентов, размеров, температуры поверхности капель, испаряющихся в потоке сухого воздуха.

Экспериментальный стенд и методика измерений.

В опытах исследовалось испарение капель диаметром 2 ÷ 3 мм, которые подвешивались в центре воздушной струи, вытекающей из канала диаметром 52 мм. Воздух низкой влажности (менее 2 %) подавался со скоростью 0 ÷ 6 м/с, а его температура изменялась в диапазоне 20 - 180 ^{0}C. Направление воздушного потока в опытах было снизу вверх, чтобы обеспечить лучшее удержание более массивной капли на проволочной петельке либо на кончике зонда, однако и в этом случае при скоростях струи более 6 м/с жидкость сдувалась с датчика или с проволочного колечка.

Основные элементы установки схематически показаны на рис. 1. Здесь цифрами обозначено следующее: 1 – воздушный канал, 2 - прибор сбора и обработки сигналов термопар, 3 – термопары, 4 – подвешиваемая жидкая капля, 5 – тепловизор с микронасадкой, 6 – автоматизированная система сбора и обработки информации.

Были проведены систематические измерения температуры поверхности и размера при испарении капель бинарных смесей при изменении их состава, скорости и температуры обтекающей струи с помощью термографической камеры Thermo Tracer TH7102MV. Концентрации компонентов в бинарном растворе одиночной капли измерялись емкостным методом, принцип действия которого основан на зависимости емкости зонда от диэлектрической проницаемости в смеси компонентов капли. Подробно методика измерения состава капли в процессе ее испарения представлена в работе [11].

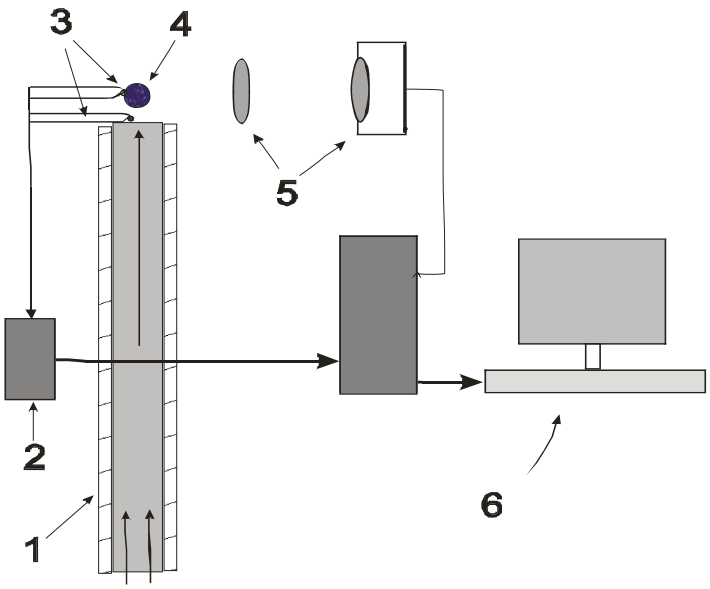


Рис. 1. Схема аэродинамического стенда обтекания воздушным потоком жидких капель бинарной смеси

Было сделано сравнение температуры, измеряемой термопарой, на проволочной петельке которой подвешивалась капля, и температура, определяемая по тепловизионным картинам. Как видно из рис. 2, наблюдается удовлетворительное совпадение между ними.

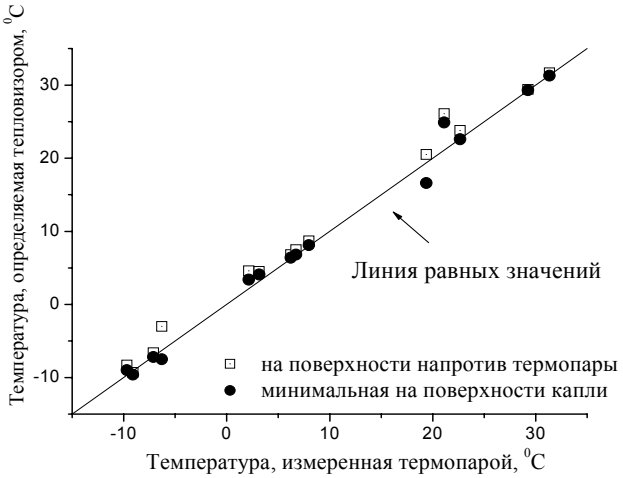


Рис. 2. Сопоставление показаний термопары и температура, определяемая с помощью тепловизора

Температура поверхности капель бинарных растворов.

Типичный вид капель, получаемый в опытах с помощью тепловизора, представлен на термографических снимках рис. 3. Для всех видов жидкостей и их водных смесей температура поверхности капель неравномерна, имеет пятнистый вид (рис. 3), образование пятен носит спонтанный характер. Следует отметить, что минимальное значение температуры, близкое к адиабатному испарению, наблюдалось на боковой поверхности, а в лобовой точке к набегающему потоку оказывалась выше. По фотографиям

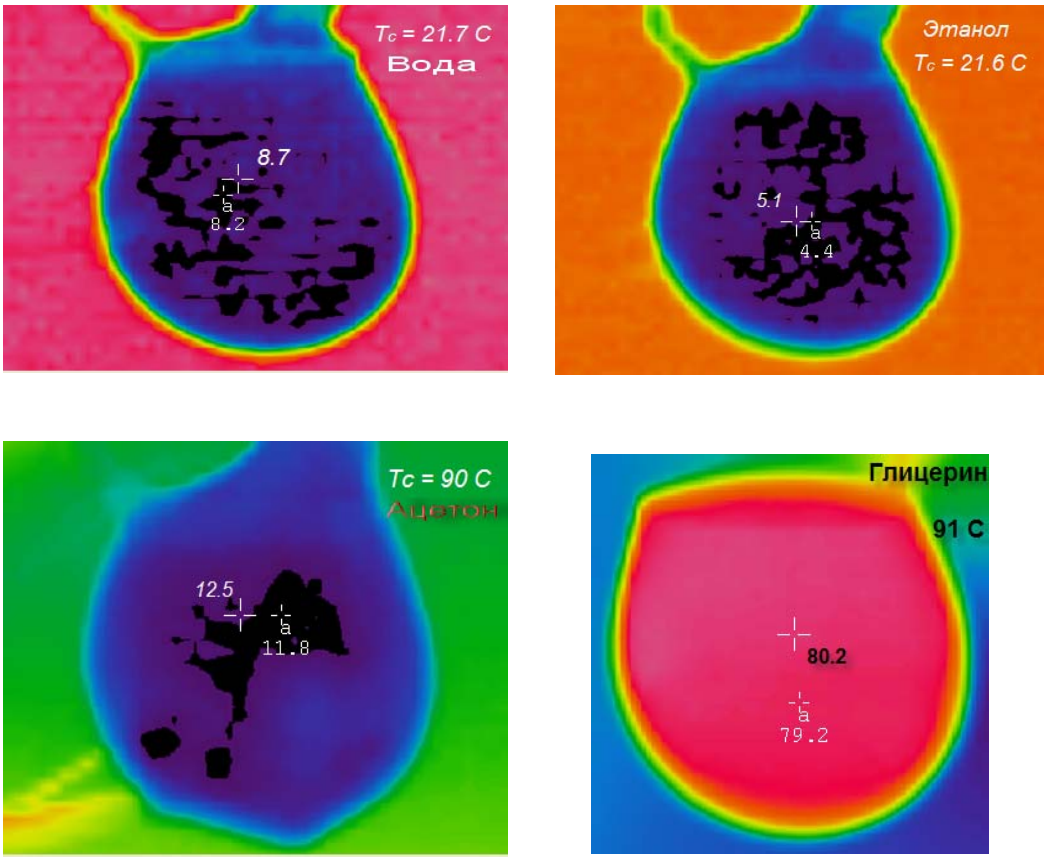


Рис. 3. Температура на поверхности капель воды, этанола, ацетона и глицерина.

определялись гистограммы распределения температуры, которые позволили оценить её минимальное, среднее и максимальное значения (рис. 4). Примерный вид гистограмм для двух моментов времени испаряющейся капли метанола приведен на рис. 4 а.

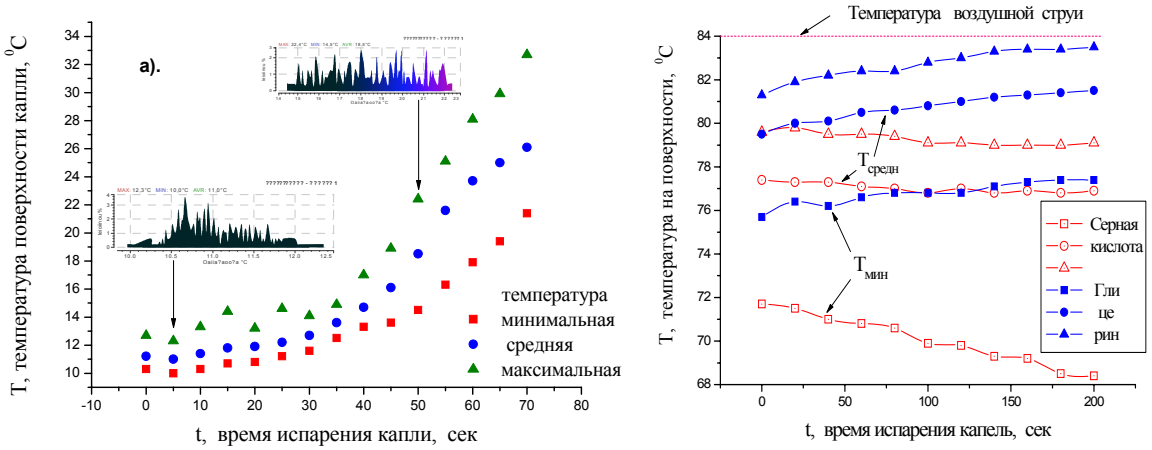


Рис. 4. Величина неравномерности температуры на поверхности капель метанола (а), глицерина и серной кислоты (б).

Из-за слабого испарения глицерина температура поверхности капель близка к температуре струи воздуха. Это видно из рис. 4б, где показано изменение температуры поверхности капель чистой серной кислоты и глицерина.

Опытные данные о температуре поверхности капель водных растворов легкокипящих жидкостей представлены на рис.5 - метанола (а) и ацетона (б). Можно отметить общую тен-

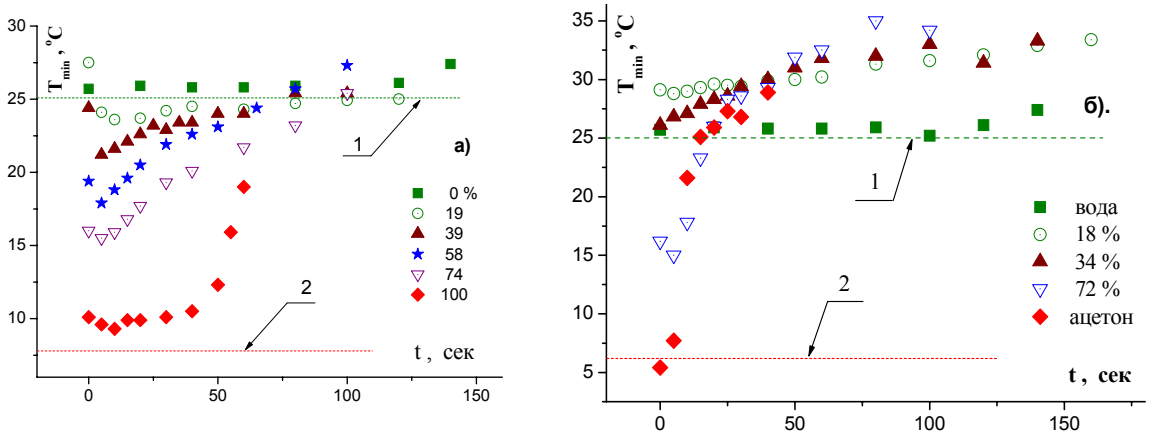


Рис.5. Температура поверхности капель смеси вода-метанол (а) и вода-ацетон (T_0=80 ^{0}C).

денцию поведения температуры с изменением концентрации компонентов. Практически все опытные данные располагаются в интервале между линиями 1 и 2, являющимися температурами адиабатического испарения чистых компонентов, составляющих бинарную смесь. Однако если для воды эта температура сохраняется в процессе всего испарения, то для легкокипящих компонентов это наблюдается только в начальные моменты времени, после чего температура капли быстро возрастает. Особенно ярко это выражено для смеси вода-ацетон, когда температура превышает $T_{АД}$ для чистой воды. Причины такого поведения температуры поверхности капли, возможно, связаны с неравновесным характером испарения, наличием градиента температуры внутри капли и другими факторами, требующими более детального изучения.

Для бинарных смесей воды с высококипящими жидкостями вода – глицерин, вода – ортофосфорная кислота и водный раствор серной кислоты с различным соотношением компонентов характер изменения температуры поверхности капли в целом подобен смесям с

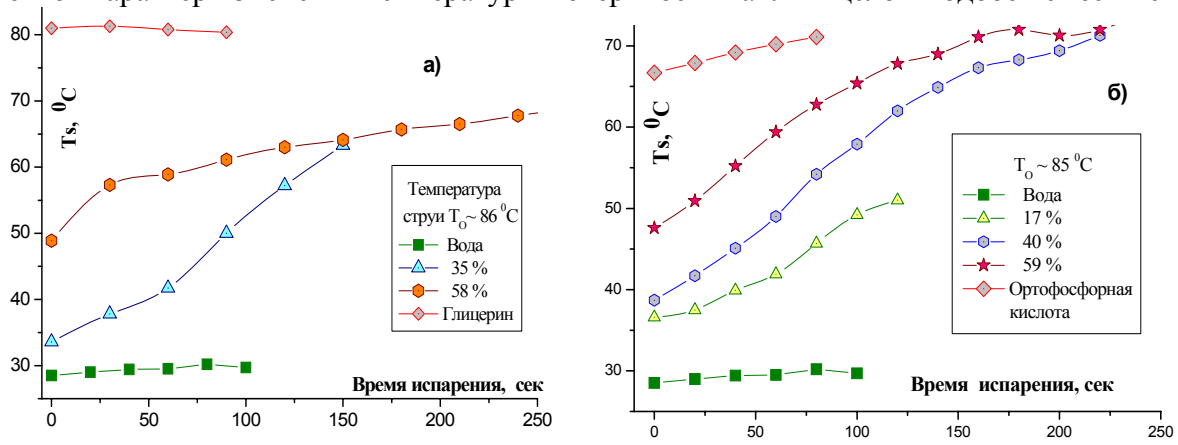


Рис. 6. Температура капель водных смесей с высококипящими жидкостями; а) вода – глицерин, б) вода – ортофосфорная кислота.

легкокипящими жидкостями с той лишь разницей, что температура адиабатического ис-

парения воды много ниже, чем у второго компонента. Поэтому в бинарной смеси вначале испаряется вода и температура капли по мере ее испарения приближается к адиабатической температуре высококипящего компонента. Это следует из рис.6, где представлены опытные данные о температуре испаряющихся капель растворов вода + глицерин (рис.6а) и вода + ортофосфорная кислота (рис.6б). Особенно наглядно процесс выхода температуры поверхности для бинарных капель на постоянную величину, соответствующую температурному пределу высококипящего компонента при заданной температуре воздуха, виден на рис. 6б для системы вода + ортофосфорная кислота. При этом, в отличие от растворов с легкокипящими компонентами (рис. 5), не наблюдается эффектов перегрева капель, хотя разница температур адиабатического испарения компонентов для высококипящих жидкостей существенно возрастает**.** Эффект неравномерности температуры на поверхности капель может достигать ~ 10 – 15 ^{0}C для легколетучих жидкостей. Для высококипящих компонентов он в два – три раза уменьшается.

Изменение температуры поверхности испаряющейся капли бинарных жидкостей по времени характеризует термодинамику процесса совместного тепломассопереноса, фазового равновесия на границе раздела сред при наличии фазового перехода. Эти данные важны при разработке теоретических моделей, а также их верификации. Большой интерес для инженерной практики представляют данные по интенсивности тепломассопереноса на поверхности испаряющейся капли. В настоящих экспериментах определялась скорость изменения размера капли по времени, которая напрямую связана с величиной поперечного потока пара при испарении капель чистых жидкостей и интегральным параметром массоуноса для капель бинарных растворов. При этом определяющими параметрами были состав смеси, температура воздушного потока и относительная скорость обтекания, что в целом представляет обширное многопараметрическое исследование.

Средняя концентрация в капле испаряющихся компонентов.

При испарении капель бинарных смесей жидкостей в силу неравномерности испарения компонентов важное значение имеет изменение их концентраций в капле с течением времени. Измерение концентрации смесей в процессе испарения проводилось емкостным методом, принцип действия которого основан на зависимости емкости зонда от диэлектрической проницаемости в смеси компонентов капли [11]. Анализ поведения концентраций компонентов в смеси жидкостей в капле показал, что снижение концентрации более летучей компоненты с течением времени и разных скоростях воздушного потока обобщаются с использованием критерия гидродинамической гомохронности (Но). Опытные данные о концентрации компонентов, приведенные в зависимости от критерия Но, показаны на рис. 7. Видно, что экспериментальные результаты обобщаются между собой. Таким образом, становиться возможным, не привязываясь к конкретным значениям скорости газовой струи и размеру капель, оценить интенсивность уноса легколетучей компоненты из капли.

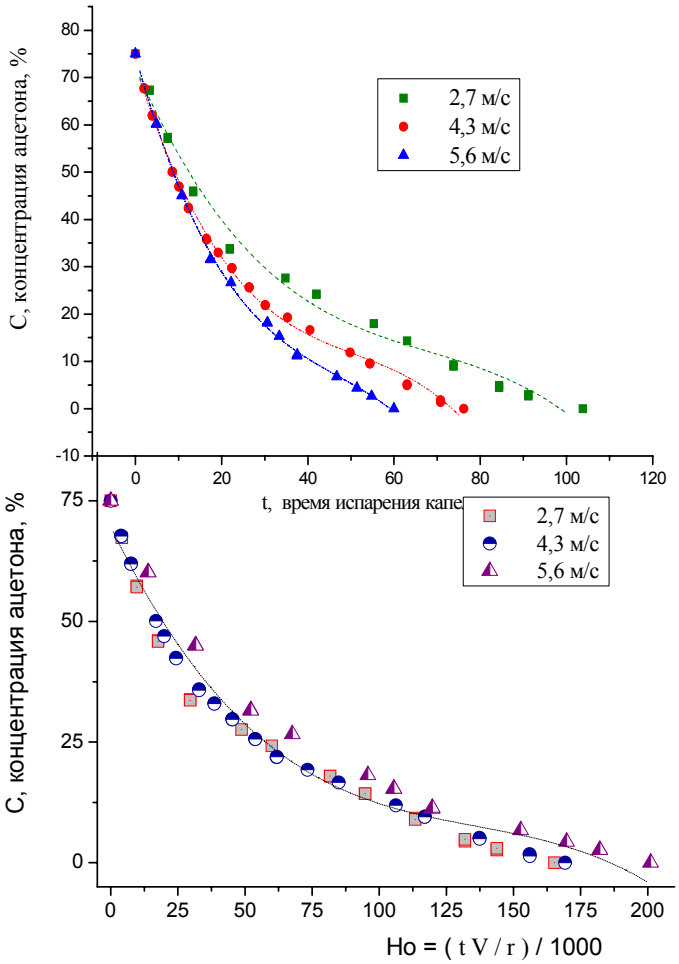


Рис. 7. Обобщение данных по средней концентрации ацетона в капле

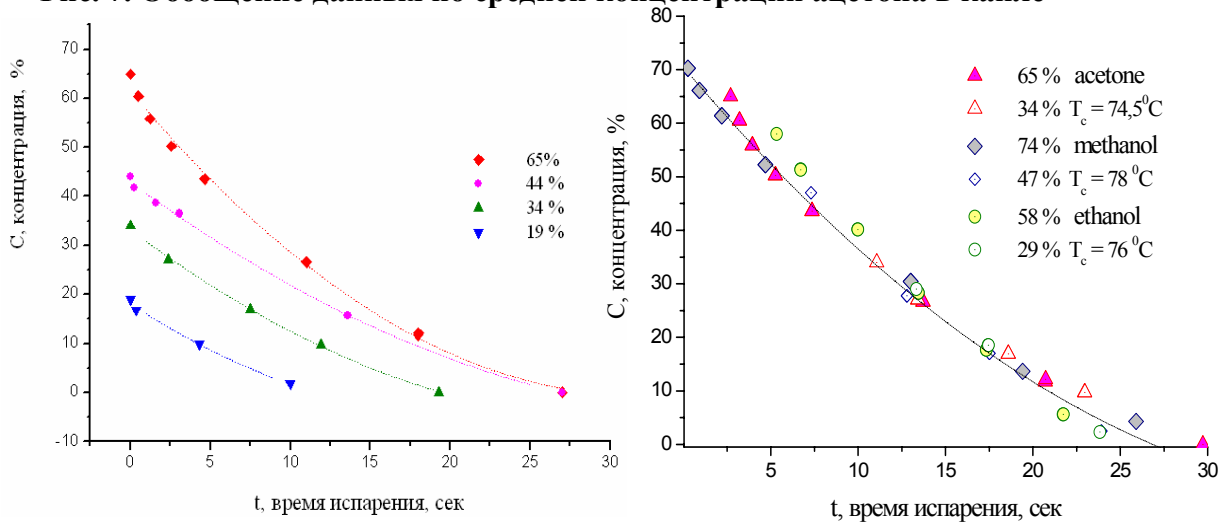


Рис. 8. Снижение концентрации легколетучей компоненты в капле во времени

Была предпринята попытка обобщения данных для экспериментов с разными значениями начальных концентраций, когда точки смещались по времени так, чтобы их начальная концентрация совпадала со значением, имеющим место в процессе испарения при большей первоначальной концентрации. Обнаруживается близкий характер в поведении концентрации разных жидкостей, что наглядно демонстрируется на рис. 8, где опытные данные для водных растворов исследованных жидкостей группируются около единой кривой.

Опытные данные, показанные на рис. 8, могут быть использованы для оценки времени испарения летучих компонент из водных растворов, а также при тестировании новых моделей расчета совместного тепломассопереноса для капель бинарных жидкостей.

Интенсивность испарения капель низко - и высококипящих жидкостей.

Видимые размеры капель, которые с течением времени уменьшались по вертикали (жидкость подвешивалась на круглой проволочной петельке), показаны на рис. 9, оцифровывались и в дальнейшем использовались для анализа интенсивности уноса жидкости с межфазовой поверхности.

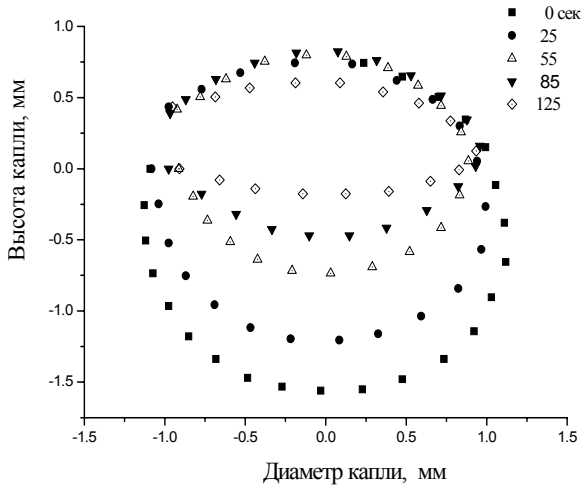


Рис. 9. Изменение формы капли с течением времени в результате испарения в воздушной струе.

Ниже на рис.10 представлено обобщение данных по испарению чистых жидкостей в виде зависимости относительного диаметра d/d_0 от критерия тепловой гомохронности, известного как число Фурье (Fo).

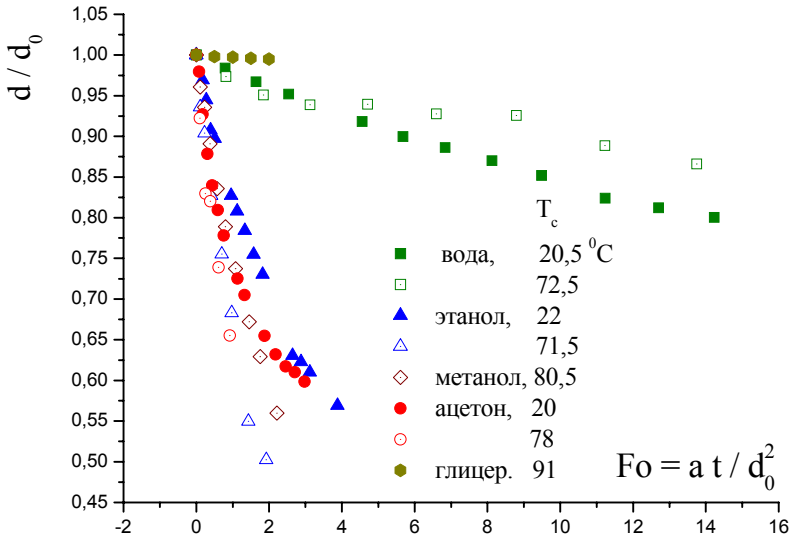


Рис.10. Изменение диаметра капель чистых жидкостей по времени

Результаты, полученные при различных температурах воздуха, хорошо обобщаются при использовании параметра Фурье. В тоже время можно отметить три группы экспериментальных точек, сильно отличающихся между собой. К первой группе относится глицерин, ко второй - вода, к третьей все исследованные легкокипящие жидкости – этанол, метанол и ацетон. Сильное отличие в теплофизических свойствах указанных групп жидкостей и является причиной отсутствия полного обобщения данных на рис. 10.

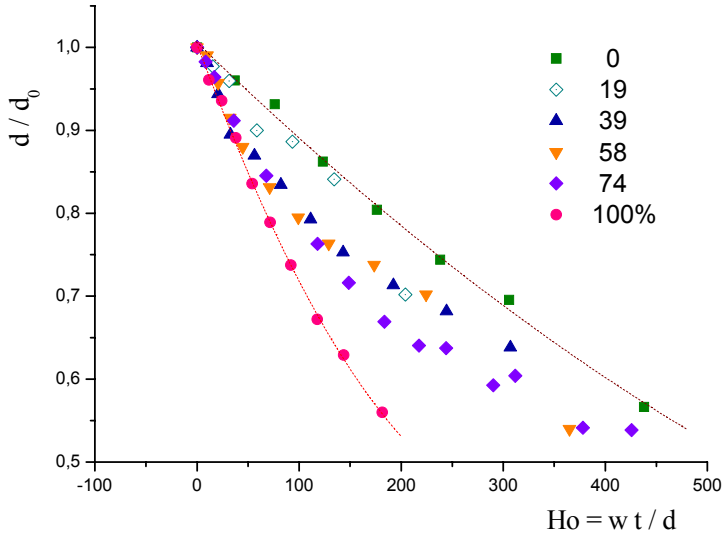


Рис. 11. Испарение капель водных растворов метанола (w_o = 5.14 м/с, T_o = 80.5 ^{0}C).

Интенсивность испарения, которая характеризуется изменением диаметра капель, в случае низкокипящей смеси метанола с водой показано в зависимости от критерия динамической гомохронности на рис. 11. Уменьшение диаметра капель для чистых жидкостей выделено пунктирными линиями, что касается смесей, то вначале испаряется более низкокипящий метанол: диаметр капли уменьшается вначале, как и в случае капли чистого метанола, затем темп снижения соответствует испарению чистых капель воды. Можно предположить, что испарение каждого компонента происходит аддитивно, практически независимо от присутствия в капле другого компонента.

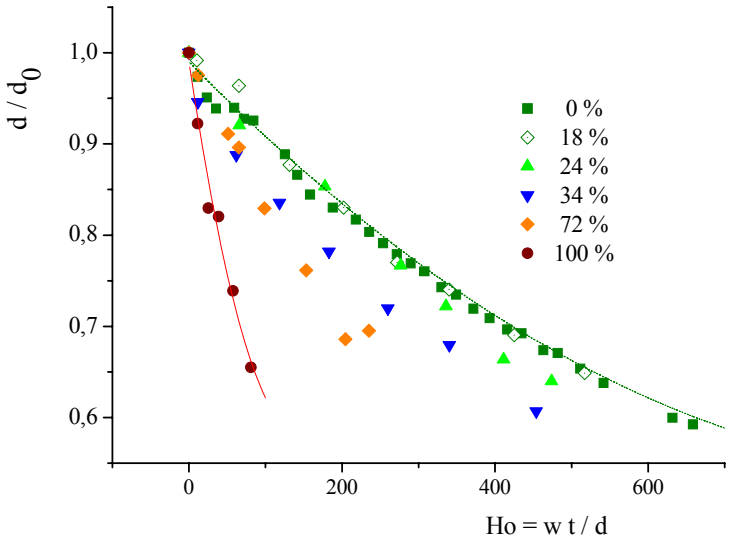


Рис. 12. Изменение диаметров капель бинарных растворов ацетона (T_0 = 78 ^{0}C).

Аналогично происходит испарение водных растворов ацетона (рис. 12). Следует отметить, что процессы испарения ацетона по сравнению с метанолом происходят значительно быстрее.

Для высококипящих жидкостей основной унос массы из капель определяется испарением воды, как более низкокипящей компоненты. Уменьшение размера капель определяется процентным содержанием воды в начальный момент времени и далее характеризуется слабым темпом снижения, что сопровождается повышением средней температуры поверхности капель. На рис. 13 представлены данные по испарению капель воды, глицерина и их смесей. Видно, что капли чистого глицерина при температуре воздуха до 90 ^{0}C практически не испаряются и их диаметр остается постоянным по времени (рис.13а).

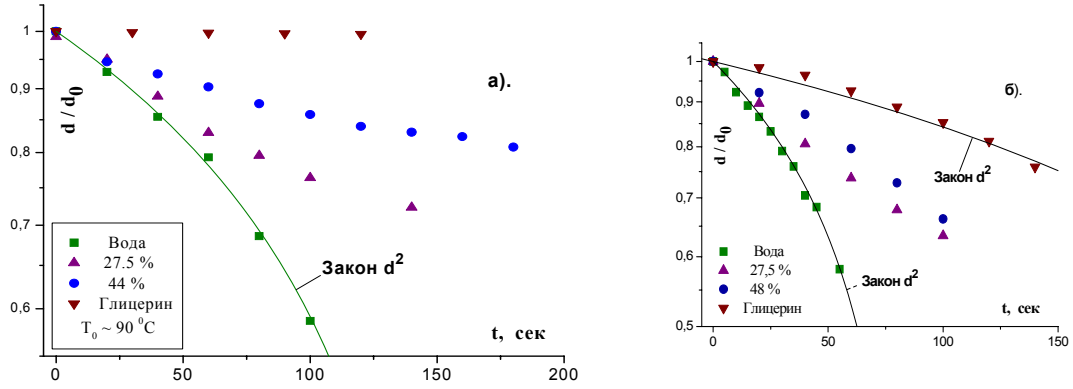


Рис. 13. Интенсивность испарения смесей глицерина с водой при T_0 ~ 90 ^{0}C (а) и 174 ^{0}C (б)

Для капель чистой воды изменение ее диаметра по времени по мере приближения к температуре кипения переходит к известной закономерности «d^2». Для водно-глицериновых растворов эта закономерность нарушается, и скорость испарения существенно понижается по сравнению с чистой водой.

По мере увеличения температуры воздушного потока (То ~ 170 ^{0}C, рис. 13 б) интенсивность испарительных процессов возрастает, и размер капли уменьшается гораздо быстрее. При этом характер поведения кривых, кроме чистого глицерина, примерно такой же, как и при относительно низких температурах с сохранением квадратичной закономерности изменения диаметров капель по времени как для чистой воды, так и глицерина.

Заключение

Таким образом, экспериментально установлены сходные и отличительные особенности процесса испарения капель бинарных смесей воды с низко - и высококипящими жидкостями при вариации концентраций компонентов, температуры и скорости потока воздуха. Большое число факторов, влияющих на сложный процесс тепломассопереноса, не позволяет к настоящему времени составить целостной картины испарения смесей жидкости даже для относительно простой бинарной системы. Опытные данные свидетельствуют о необходимости более детального исследования процесса испарения и в первую очередь диффузионного обмена внутри капли при наличии нестационарного поля температур. Необходимо также учитывать влияние средних и турбулентных характеристик воздушного потока на интенсивность испарения капли и распределение параметров внутри неё.

Работа выполнена по программе РАН «Фундаментальные процессы в многофазных и турбулентных потоках», проект № 11.1

Литература

1. Sazhin S.S. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation // Prog. Energy Comb. Sci. 2006. V.32. P. 162 - 214.
2. Sazhin S.S., Elwardany A., Krutitskii P.A., Castanet G., Lemoine F., Sazhina E.M., Heikal M.R. A simplified model for bi-component droplet heating and evaporation // International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, V. 53, Is. 21-22, P. 4495-4505.
3. Birouk M., Gokalp I. Current status of droplet evaporation in turbulent flows // Prog. Energy Comb. Sci. 2006. V. 32. pp. 408 - 423.
4. Waheed M.A., Henschke M., Pfennig A. Mass transfer by free and forced convection from single spherical liquid drops // Int. J. Heat Mass Transfer. 2002. V.45. p.4507 - 4514.
5. Chebbi R., Selim M.S. The Stefan problem of evaporation of a volatile component from a binary liquid mixtures // Heat and Mass Transfer, 2006. V. 42. P. 238 – 247.
6. Lage P.L.C., Rangel R.H., Hackenberg C.M. Multicomponent heat and mass transfer for flow over a droplet // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1993. V. 34, No 14. pp. 3573 - 3581.
7. Sirignano W.A. Fuel droplet vaporization and spray combustion theory // Prog. Energy Combustion Science. 1983. V. 9. P. 291 - 322.
8. Tarasevich Y.Y. Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop // Physical Review E. 2005. V. 71. 027301.
9. Guilizzoni M., Sotgia G. Experimental analysis on the shape and evaporation of water drops on high effusivity, microfinned surfaces // Exp. Thermal and Fluid Sci. 2010. V.34. P.93 – 103.
10. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Адиабатическое испарение бинарных смесей жидкости на поверхности пористого шара // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 2, с. 253 – 259.
11. Назаров А.Д., Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Емкостной метод измерения концентрации компонентов в каплях бинарных растворов // ЖТФ, 2011, (в печати).

УДК 643.33: 635.965.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАСТООБРАЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ДИКОРАСТУЩЕГО ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ

Черевко А. И., Киптелая Л. В., Загорулько А. Е., Постольник Д. В.

Харьковский государственный университет питания и торговли
Украина, г. Харьков

Для расчета технологического оборудования в линии для производства фруктовых паст с применением дикорастущего плодово-ягодного сырья (ДПС) определенны структурно механические свойства пюре и паст в зависимости от компонентного состава, температуры, диаметра дисперсной фазы и напряжения деформации. Установлено, что добавление ДПС в яблочное пюре увеличивает предельное напряжение сдвига в среднем на 45 %. Размер частиц пастообразной массы сырья значительно влияет на качество, характер связи компонентов продукта и его состояние во время тепловой обработки и хранения. С уменьшением диаметра частиц продукта от 3 до 0,1 мм его эффективная вязкость уменьшается в 13...16 раз. Во время концентрирования при температуры 60...70 °С структура продукта разрушается и его вязкость уменьшается от начальной (20 °С) приблизительно в 5,9 раз (см. рис.). Для аппроксимации экспериментальных данных получено уравнение зависимости эффективной вязкости фруктового пюре с добавлением ДПС $\eta_{эф}$ от скорости сдвига $\dot{\varepsilon}$ и температуры t

$$\eta_{эф} = \left(\frac{B_0}{t + 273} \right)^b \dot{\varepsilon}^{-[m_0(t+273)]^k},$$

где $B_0 = 451$; $m_0 = 0{,}00287$; $b = 8{,}145$; $k = 4{,}258$ – коэффициенты регрессивной зависимости для пюре из яблок, хеномелесу и бузины черной.

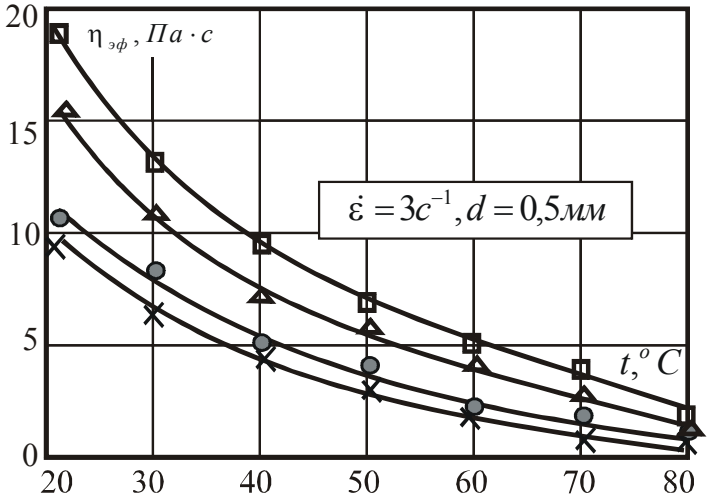


Рис. Зависимость эффективности вязкости пюре из ДПС от температуры: ✕- яблочное; ● - композиция 1; □ - композиция 2; △ - композиция 3

УДК 532.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ КОМПОНЕНТОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Байдаков В. Г., Андбаева В. Н., Каверин А. М., Хотиенкова М. Н.

Учреждение Российской академии наук Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук
Россия, Екатеринбург

Фундаментальным свойством границы раздела жидкость-газ является поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение в существенной мере определяет работу флуктуационного образования зародыша новой фазы, несет информацию о межмолекулярных силах, действующих на межфазной границе.

Большинство жидких и газовых сред представляют собой многокомпонентные системы. Примером такой системы является природный газ, в котором помимо метана – основного компонента, присутствуют более тяжелые углеводороды, а также азот, диоксид углерода, сероводород, гелий и др. При переводе природного газа в сжиженное состояние происходит уменьшение его удельного объема примерно в 600 раз. Это делает применение сжиженного природного газа (СПГ) экономически выгодным. Поверхностное натяжение сжиженного природного газа будет зависеть от состава и распределения примесей между объемными фазами и поверхностным слоем.

В работе представлены результаты экспериментального определения поверхностного натяжения растворов компонентов СПГ в широком интервале температур. Исследовались растворы метан–азот и этан–азот.

Измерения капиллярной постоянной раствора метан–азот проводились на установке, подробно описанной в работах [1, 2]. Измерительная ячейка содержала сборку из двух стеклянных капилляров с внутренними радиусами $r_1 = 0.2297$ мм и $r_2 = 0.6393$ мм. Радиусы капилляров определены калибровкой при помощи капелек ртути. Непостоянство внутреннего радиуса капилляров по длине не превышало 0.05 %, а эллиптичность сечения (разность между максимальным и минимальным радиусами эллипса) была не более 5 %.

Ячейка с капиллярами помещалась в термостатирующий блок со сквозным окном для визуальных наблюдений. Температура в блоке измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью не более ± 0.03 К. Давление насыщенных паров в ячейке определялось пружинным манометром с погрешностью ± 0.005 МПа, при давлениях ниже атмосферного – прецизионным устройством ИПДЦ класса точности 0.06. Блок с ячейкой устанавливался в криостате, имеющим окно для оптических наблюдений. Охлаждение производилось жидким азотом.

Для приготовления смеси использовались газы высокой чистоты (CH_4 – 99.97 об.%, C_2H_6 – 99.7 об.%, N_2 – 99.999 об.%). Газовая смесь готовилась объемным методом в мерном сосуде и конденсировалась в измерительную ячейку.

Разность высот поднятия жидкости в капиллярах $\Delta h = h_1 - h_2$ измеряли катетометром В 630 с погрешностью ± 0.03 мм. Капиллярная постоянная рассчитывалась по формуле

$$a^2 = \Delta h / \left(1/b_1 - 1/b_2\right), \qquad (1)$$

где b_1, b_2 – радиусы кривизны вершин менисков в 1–м и 2–м капиллярах. Значения b_1, b_2 определяли по данным о внутренних радиусах капилляров из уравнения Лэйна [3].

Поверхностное натяжение σ и капиллярная постоянная a^2 связаны соотношением

$$\sigma = \frac{1}{2} g a^2 \left(\rho_L - \rho_V \right). \qquad (2)$$

Здесь ρ_L, ρ_V – ортобарические плотности жидкой и паровой фаз раствора, $g = 9.8162$ м/с^2 – ускорение свободного падения.

Ортобарические плотности и состав растворов определялись по экспериментальным данным [4] о температуре и давлении фазового равновесия. Расчет произведен по модифицированному уравнению состояния Леммана и Якобсена [5]. Модификация заключалась в замене уравнений состояния чистых веществ работы [5] на уравнения состояния этана, метана и азота Сычева, Вассермана и др. [6, 7, 8]. В отличие от уравнений состояния чистых веществ, использованных в работе [5], уравнения состояния [6, 7, 8] качественно и количественно правильно описывают не только стабильные, но и метастабильные состояния. Погрешность определения разности ортобарических плотностей оценивается в 0.2 %, концентрации – 0.5 %.

Погрешность измерения капиллярной постоянной зависит от температуры, давления (концентрации) и составляет $\left(0.5-2\right)$ %. Верхнее значение погрешности относится к области температур, прилегающей к критической точке азота. Погрешность определения поверхностного натяжения оценивается в $\left(0.7-2.5\right)$ %.

Капиллярная постоянная растворов этан–азот и метан–азот измерена от давления насыщения растворителя (этана, метана) до 4 МПа. Измерения с раствором этан–азот проведены в интервале температур $93.15-193.15$ К, с раствором метан–азот – в интервале температур $95-170$ К. При температуре $95-120$ К экспериментальные данные раствора метан–азот получены во всем диапазоне концентраций, при $T > 120$ К максимальная концентрация азота ограничивается давлением в 4 МПа. В растворе этан–азот концентрация азота ограничивалась давлением в 4 МПа во всем температурном интервале. В измерениях с раствором метан–азот был расширен температурный интервал в область более высоких температур (до 130 К) по сравнению с имеющимися литературными данными [9].

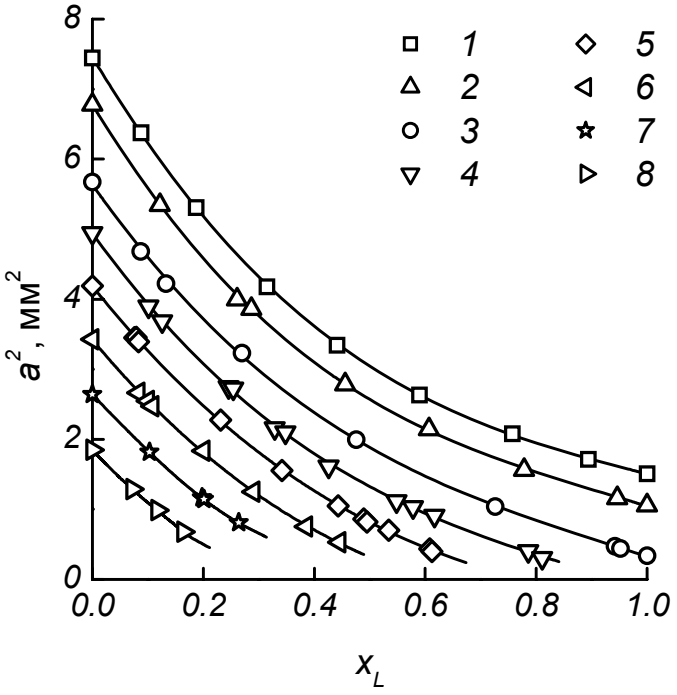


Рис. 1. Концентрационная зависимость капиллярной постоянной раствора метан–азот: 1 – $T = 95$ К; 2 – 105; 3 – 120; 4 – 130; 5 – 150; 6 – 150; 7 – 160; 8 – 170.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты измерения капиллярной постоянной растворов метан–азот и этан–азот.

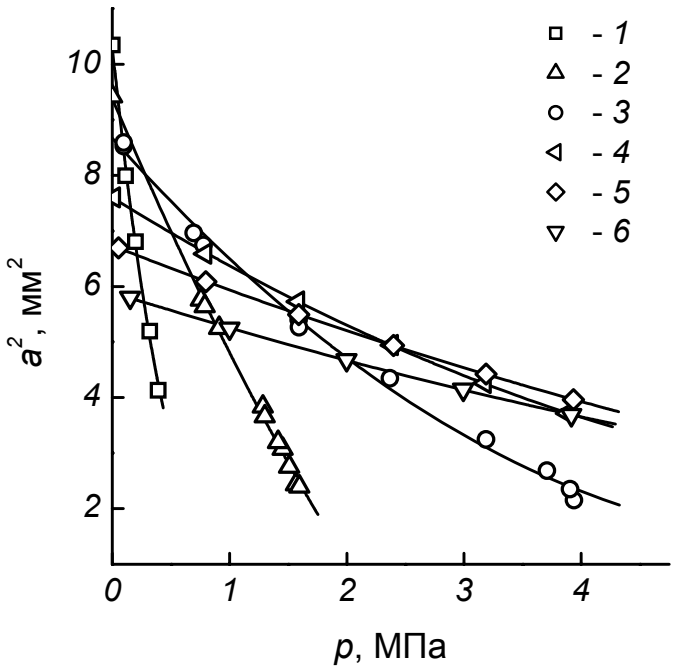


Рис. 2. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора этан–азот: 1 – $T = 93.15$ K, 2 – 113.15, 3 – 133.15, 4 – 153.15, 5 – 173.15, 6 – 193.15.

Капиллярная постоянная уменьшается с ростом давления (концентрации) второго компонента (азота).

Свойства реальных растворов в различной степени отличаются от свойств, определяемых по правилу аддитивности. Для температур ниже критической температуры азота ($T < T_{c,2}$) аддитивные значений капиллярной постоянной рассчитывались по формуле:

$$a_{ad}^2 = a_1^2(1 - x_l) + a_2^2 x_l . \qquad (1)$$

При температурах $T > T_{c,2}$ аддитивные значения капиллярной постоянной находились как:

$$a_{ad}^2 = \left(1 - \frac{x_l}{x_c}\right) \cdot a_1^2 , \qquad (2)$$

где x_c – мольная доля азота на критической линии. Значения x_c в растворе метан–азот взяты из работы [10] и аппроксимированы уравнением

$$x_c = 2.961 - 0.01554 \cdot T . \qquad (3)$$

Значения капиллярной постоянной для чистого метана и азота, используемые в расчетах брались из работы [11].

Экспериментальные значения a^2 меньше рассчитанных по правилу аддитивности. На рисунке 3 представлена концентрационная зависимость Δa^2 раствора метан–азот. Величина $\Delta a^2 = a^2 - a_{ad}^2$ проявляет слабую асимметрию. Отклонения от аддитивности уменьшаются с повышением температуры. Минимумы на изотермах Δa^2 с ростом температуры смещаются в сторону меньших значений концентрации.

Для растворов этан–азот величина Δa^2 ведете себя аналогично, как и в растворах метан–азот.

Зависимость поверхностного натяжения от давления и состава связана с распределением компонентов смеси между сосуществующими фазами и поверхностным слоем. На рисунке 4 представлено поверхностное натяжение как функция давления на нескольких изотермах. Как и в случае однокомпонентных систем, поверхностное натяжение раствора уменьшается с ростом давления. Производная $\left(\partial\sigma/\partial p\right)_T$ растет с понижением температуры.

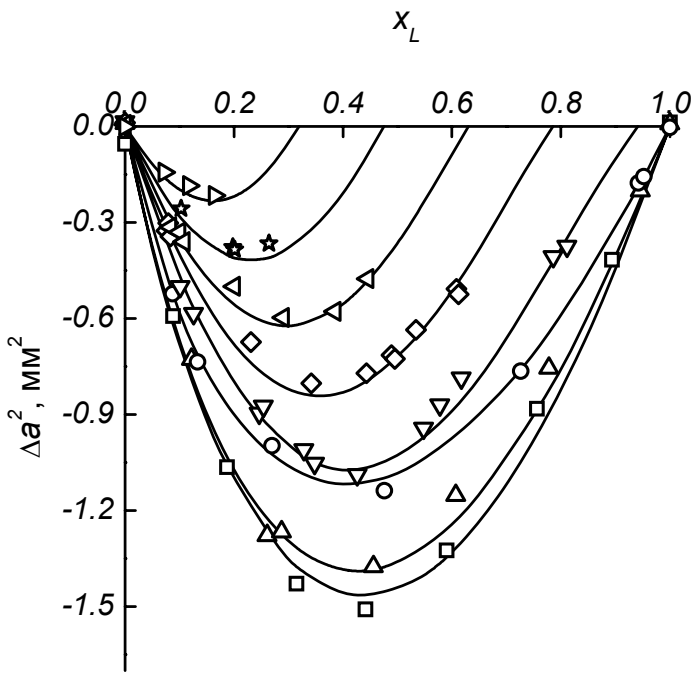


Рис. 3. Отклонения капиллярной постоянной растворов метан–азот от аддитивных значений: 1 – $T = 95$ К; 2 – 105; 3 – 120; 4 – 130; 5 – 150; 6 – 150; 7 – 160; 8 – 170.

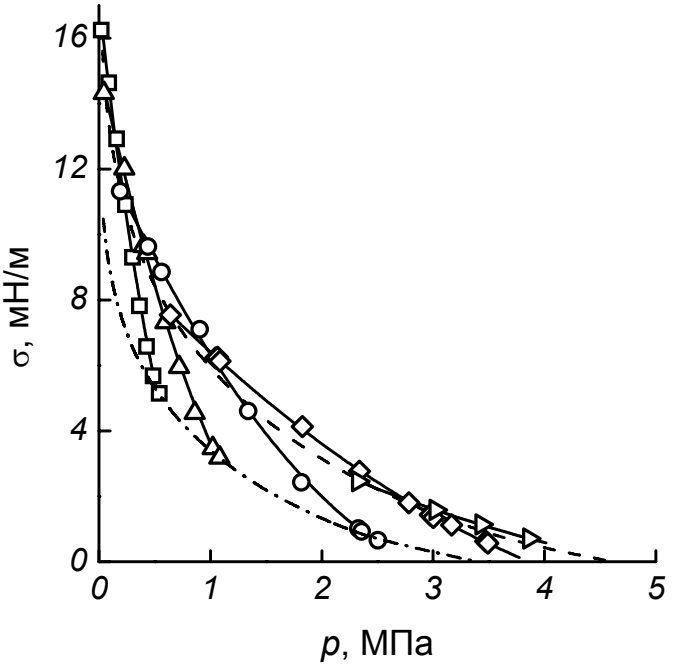


Рис. 4. Барическая зависимость поверхностного натяжения растворов метан–азот (обозначения см. рисунок 1). Пунктирной линией показано поверхностное натяжение чистого метана, штрих-пунктирной – азота.

С увеличением мольной доли азота в жидком метане и ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается (см. рис. 5). Изотермы поверхностного натяжения демонстрируют отрицательные отклонения от закона аддитивности.

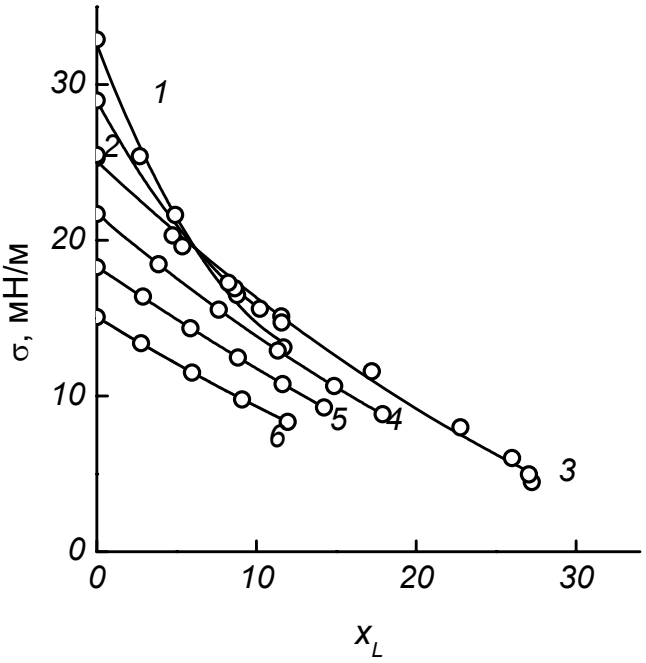


Рис. 5. Концентрационная зависимость капиллярной постоянной растворов этан–азот: 1 – $T = 93.15$ K, 2 – 113.15, 3 – 133.15, 4 – 153.15, 5 – 173.15, 6 – 193.15.

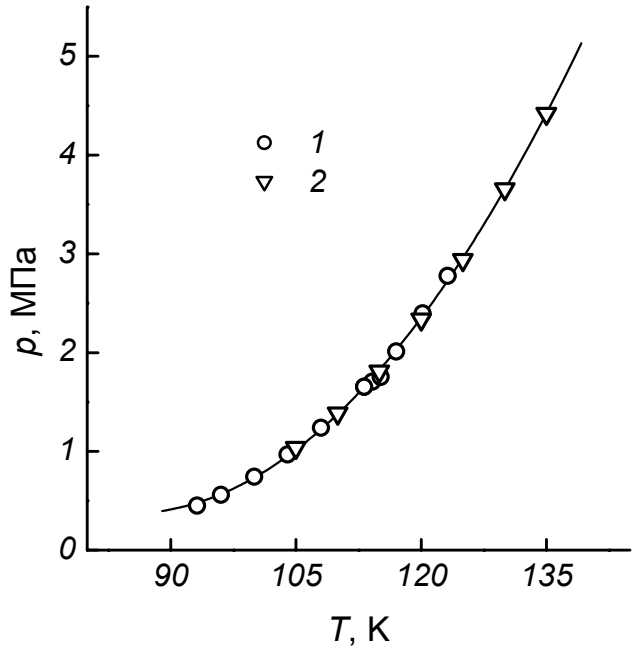


Рис. 6. P,T – диаграмма местоположения точек в трехфазной равновесной системе жидкость-жидкость-пар раствора этан–азот. *1* - наши данные; *2* - данные работы [12].

В системе этан–азот при температурах 93.15 К и 113.15 К наблюдалось расслоение раствора. При давлениях $p > 0.450$ МПа ($T = 93.15$ К) и $p > 1.654$ МПа ($T = 113.15$ К) в растворе образуются две несмешивающиеся жидкие фазы, которые находятся в равновесии с паровой фазой. После установления равновесия в капиллярах видны сразу мениска: один – на границе раздела двух жидкостей, а второй – на межфазной границе жидкость-пар. Значение давления расслоения при $T = 113.15$ К хорошо согласуется с результатами работы [12] (см. рисунок 6). Измерения при $T = 93.15$ К проведены нами впервые. На фазовой диаграмме было получено 11 точек, соответствующих трехфазному состоянию При фиксированной температуре в интервале . от 93.15 до 123.15 К повышалось давление, ко-

торое фиксировалось в момент появления двух менисков и принималось за давление расслоения. Расслоение жидкой фазы ограничивает сверху область давлений, при которых проводились измерения капиллярной постоянной раствора этан–азот.

Работа выполнена в рамках договора с Правительством Свердловской области и интеграционного проекта УрО – СО РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-08-96043, 09-08-00176).

Литература

[1] V.G. Baidakov, I.I. Sulla, Int. J. Thermophysics. 16 (1995) 909–927.

[2] В.Г. Байдаков. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей, Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994.

[3] J.E. Lane, J. Coll. Interf. Sci. 42 (1973) 145–149.

[4] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke. The GERG-2004 wide - range equation of state for natural gases and other mixtures. Düsseldorf: VDI Verlag, 2007. 535 p.

[5] E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, Int. J. of Thermophys. 20 (1999) 825–834.

[6] В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. Термдинамические свойства этана, М.: Изд-во стандартов, 1982.

[7] В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. Термдинамические свойства метана, М.: Изд-во стандартов, 1979.

[8] В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов и др. Термдинамические свойства азота, М.: Изд-во стандартов, 1977.

[9] Благой Ю.П. Исследование термодинамических свойств ожиженных газов и их растворов: Дисс. … докт. физ.-мат. наук. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1970.

[10] R.T.Ellington, B.E.Eakin, J.D.Parent, D.C.Gami, O.T.Bloomer, in: Y.S. Touloukian (Eds.), Thermodynamic and transport properties of gases, liquids and solids, McGraw Hill, New York, 1959, pp. 180–194.

[11] В.Г. Байдаков, К.В. Хвостов, Г.Н. Муратов. ЖФХ. 56 (1982) 814–817.

[12] Massoud Gasem K.A., Hiza M.J., Kidnay A.J., Fluid Phase Equilib. 6 (1981) 181.

УДК 621.565

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ NE-НЕ КОНЦЕНТРАТА ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Бондаренко В. Л. [1], Дьяченко Т. В. [2], Симоненко Ю. М. [3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана
Россия, г. Москва
[2]Одесская государственная академия холода
[3]ООО «Айсблик»
Украина, г. Одесса

Динамика потребления редких газов опережает технические возможности их получения. Для удовлетворения растущего спроса на мировом рынке редких газов требуется реализовать все резервы сырьевого сектора.

Неон и гелий получают в виде побочного продукта в крупных воздухоразделительных установках (ВРУ). Первичное обогащение неоногелиевого концентрата до $y_{(Ne+He)} = 40…50\%$ производится в специальных аппаратах, встроенных в схему ВРУ. Как показывает опыт, на стадии получения первичного концентрата теряется более половины неона и гелия. Основной причиной таких потерь является растворимость целевых продуктов в жидком азоте, который преобладает в исходной смеси и постоянно выводится из контура в процессе обогащения. В современных установках (КАр-30 М1 и др.) для повышения степени извлечения неона и гелия азотная фракция разделяется в дополнительной ректификационной колонне.

Существует достаточное число установок производительностью по воздуху 90…180 тыс. м^3/ч, не оборудованных узлами первичного обогащения легких редких газов. Утилизация Ne и Не в этом случае затруднена, поскольку смесь этих газов отбирается с концентрацией всего $y_{(Ne+He)} = 1…2\%$ и относительно высоким расходом. Модернизация действующих ВРУ с целью установки не предусмотренных проектом блоков концентрирования Ne и Не практически невозможна. Поэтому мы пошли по пути создания отдельного аппарата, который позволял бы увеличить концентрацию легких инертных газов в смеси в 30…60 раз.

Для исследования физических основ сепарации и экспериментальной оценки степени извлечения продукта потребовалось создание комплекса стендов. Эти установки позволяли имитировать работу концентратора при расходе $V = 150…200$ м^3/ч. Такие параметры соответствуют характеристикам промышленных блоков ВРУ средней и крупной продуктивности, например, КАр-16/15 и КАр-32. Для питания контура обогащения в специальном аппарате готовилась смесь-имитатор путем насыщения жидкого азота неоном и гелием при $T = 78$ К и $P = 0{,}6…0{,}7$ МПа. После стабилизации состава жидкой фазы продукт газифицировался в электронагревателях суммарной мощностью $N = 15$ кВт и подавался в стенд в виде газа с параметрами $y_{(Ne+He)} = 1{,}6…2\%$ и $T = 100…120$ К. На выходе из конденсатора отбирался поток с концентрацией $y_{(Ne+He)} = 55…60$ %.

Проведенные исследования сопровождались оперативным газовым анализом состава исходной смеси, концентрата и побочного продукта (азотной фракции). Экспериментально показано, что степень извлечения неона и гелия в аппарате > 99%. Это стало возможным благодаря использованию эффективной насадочной колонны с косвенным подводом тепла в кубовой секции.

Полученные результаты позволили приступить к созданию опытно-промышленных установок. Внедрение новой техники в кислородных цехах металлургических предприятий будет способствовать увеличению сырьевого потенциала по выпуску легких инертных газов.

УДК 536.631

ТЕПЛОЁМКОСТЬ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Пирмадов М. Д., Сафаров М. М.

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими,
Таджикистан, г. Душанбе

Современные способы и оборудования для нанесения покрытий на полимерные композиты, а также непрерывное совершенствование технологии нанесения покрытий позволяет применять практически любые металлические и неметаллические материалы для создания защитных покрытий самого различного назначения. Вместе с тем, при выборе материала необходимо учитывать общие требования, обязательные для получения качественных покрытий.

Основным условием получения работоспособных покрытий является обязательное согласование физико-химических свойств порошкового материала с мощностью распылительного устройства /горелки/, составом и свойствами применяемых газов, местом ввода порошка и другими технологическими параметрами процесса и конструктивными особенностями устройств для напыления [1].

Порошки металлов находят применение, как в качестве основного материала для формирования рабочих слоев покрытий, так и подслоев, или в качестве составляющих компонентов композиционных материалов. Наиболее широкое распространение получили молибден, вольфрам, никель, кобальт, хром, алюминий, тантал и ниобий. Порошковая металлургия, область техники, охватывающая совокупность методов изготовления порошков металлов и металлоподобных соединений, полуфабрикатов и изделий из них (или их смесей с неметаллическими порошками) без расплавления основного компонента. Технология порошковой металлургии включает следующие операции: получение исходных металлических порошков и приготовление из них шихт (смеси) с заданным химическим составом и технологическими характеристиками; формование порошков или их смесей в заготовки с заданными формами и размерами (главным образом прессованием), т. е. термическую обработку заготовок при температуре ниже точки плавления всего металла или основной его части. После спекания изделия обычно имеют некоторую пористость (от нескольких процентов до 30 – 40%, а в отдельных случаях до 60 %). С целью уменьшения пористости (или даже полного устранения ее), повышения механических свойств и доводки до точных размеров применяется дополнительная обработка давлением (холодная или горячая) спечённых изделий; иногда применяют также дополнительную термическую, термохимическую или термомеханическую обработку. В некоторых вариантах технологии отпадает операция формования: спекают порошки, засыпанные в соответствующие формы. В ряде случаев прессование и спекание объединяют в одну операцию, т. е. горячего прессования – обжатия порошков при нагреве.

Недостатки порошковой металлургии и некоторые её достоинства нельзя рассматривать как постоянно действующие факторы: в значительной степени они зависят от состояния и развития порошковой металлургии и других отраслей промышленности. В середине XIX в.в. связи с развитием техники получения высоких температур промышленное использование методов порошковой металлургии прекратилось. Порошковая металлургия возродилась на рубеже XX в. как способ производства из тугоплавких металлов нитей накала для электрических ламп. Однако развивавшиеся в дальнейшем методы дугового, электроннолучевого, плазменного плавления и электроимпульсного нагрева позволили получать не достижимые ранее температуры, вследствие чего удельный вес порошковой

металлургии в производстве этих металлов несколько снизился. Вместе с тем прогресс техники высоких температур ликвидировал такие недостатки порошковой металлургии, ограничивавшие её развитие, как, например, трудность приготовления порошков чистых металлов и сплавов: метод распыления даёт возможность с достаточной полнотой и эффективностью удалить в шлак примеси и загрязнения, содержавшиеся в металле до расплавления. Благодаря созданию методов всестороннего обжатия порошков при высоких температурах в основном преодолены и трудности изготовления беспористых заготовок крупных размеров.[2]

Порошковая металлургия – прогрессивный метод производства с большими перспективами последующего развития. Она во многом определяет развитие современного машиностроения и приборостроения, для которых нужны новые материалы со специальными свойствами (жаропрочные, коррозийностойкие, антифрикционные, фрикционные, композиционные и другие). Порошковая металлургия является новым технологическим методом получения изделий с заданными физико-механическими свойствами, избегающими традиционных методов получения изделий (литье, ковки, прокатки, механообработки). Большим преимуществом порошковой металлургии являются экономичность прессования изделий из порошков, которые не нуждаются в дополнительной обработке. Это значительно снижает расходы металла в сравнении с известными способами производства. Порошковая металлургия позволяет получать композиции материалов с особенными свойствами, которых невозможно получить обычным путем. [3]

Порошок ПГ-10Н-01 предназначен для газо-плазменной порошковой наплавки. Возможно применение порошка для газотермического напыления с последующим оплавлением. Сплав обладает сравнительно низкой (1020 – 1050) температурой плавления и повышенной текучестью, что обеспечивает получение после наплавки очень гладкой поверхности. Наносится на простые и нержавеющие стали и чугуны. Применяется для восстановления и упрочнения штампового инструмента в инструментальной, стекольной и керамической промышленности, для восстановления и упрочнения инструмента и деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания, направляющих прокатных станков, шеек кулачковых валов, эксцентриков, храповиков мешалок, цепей транспортеров, толкателей, кулачков и различных опор, сопел и отверстий литников при отливке пластмасс и т. п. Наплавленный слой характеризуется высокой стойкостью против износа трением, устойчив против абразивного изнашивания, коррозии и окисления при нормальных и повышенных температурах. Максимально допустимая рабочая температура 700 ^{o}C. Рекомендуемая толщина покрытия до 2,0 мм. Сопротивление ударам пониженное. Покрытие обрабатывается шлифованием с применением алмазного или абразивного инструмента из зеленого карбида кремния.

Ниже приведена таблица значений и график (рис.1) зависимости теплоёмкости порошков на основе никеля марки ПГ-10Н-01(C_r-14-20%, B-2,8-3,4%, Si-4.0-4.5%, Fe-3.0-4.0%, графит (C)-0,6-1,0%, Ni-основа) от температуры и размеров гранул.

Таблица 1

Зависимость теплоёмкости порошков на основе никеля от температуры и размеров гранул

t,^{0}C		50	75	100	125	150	200	250	300	350	400
C_p, Дж/(кг·К)	d = 63 мкм	727	728	737	743	746	760	765	775	781	802
	d = 100 мкм	748	758	768	774	777	792	811	826	837	844
	d = 200 мкм	750	762	771	780	787	803	816	832	843	855

Как видно из табл. 1 теплоемкость исследуемого порошка с ростом температуры и размеров гранул увеличивается.

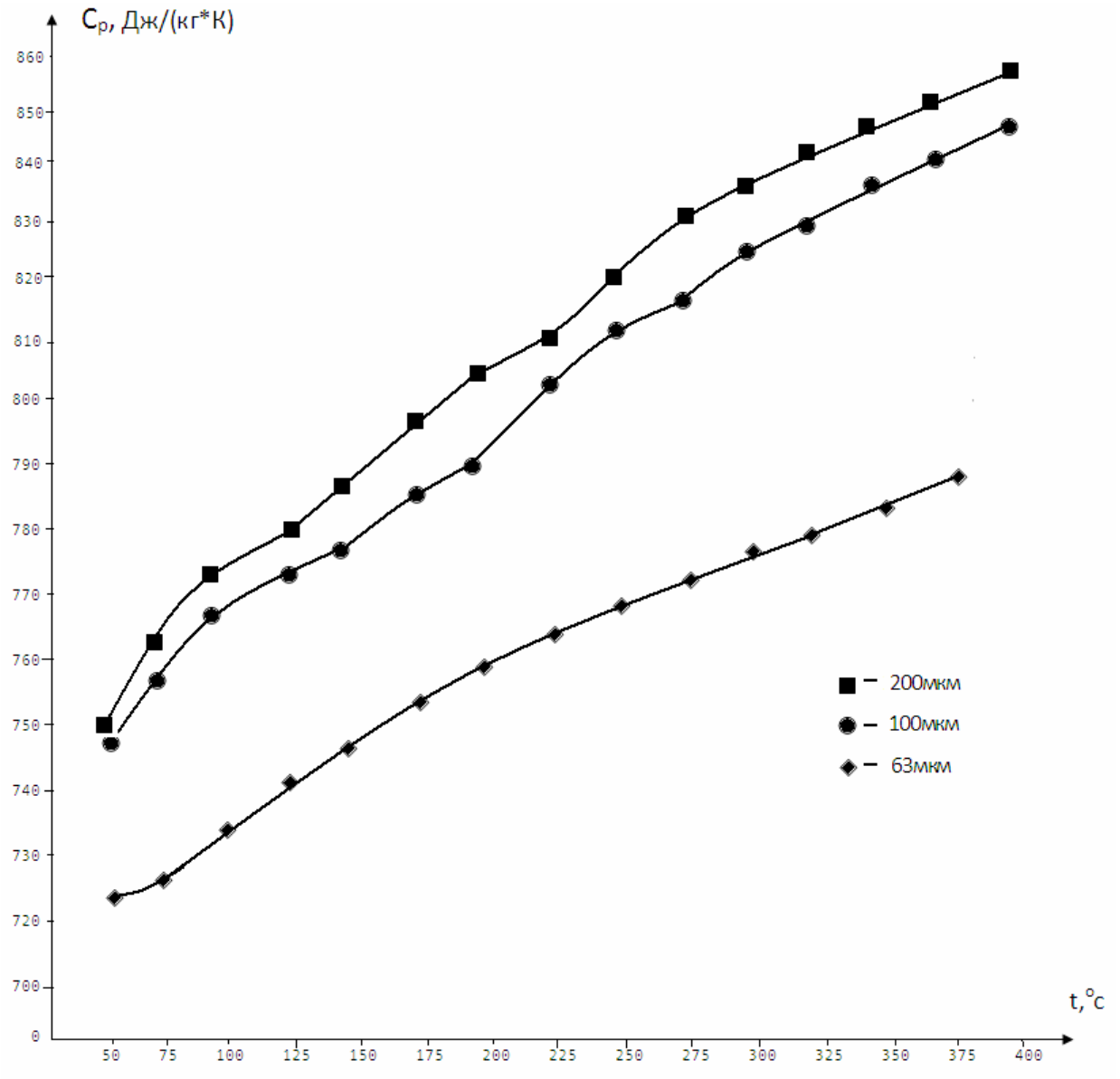


Рис. 1. Зависимость теплоёмкости порошков на основе никеля
от температуры и размеров гранул

Литература

1. Волосенков В. Е., Куприянов И. Л.В68 Порошки для газотермических покрытий: Состав. Свойства. Применение. — Мн. Высщ. шк. 1987. — 27 с.

2. Федорченко И. М., Андриевский Р. А., Основы порошковой металлургии, К., 1961; Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, М., 1972; Кипарисов С. С., Либенсон Г. А., Порошковая металлургия, М., 1972.

3. Металлоснабжение и сбыт, №11, ноябрь 2003.

УДК 53.081

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА В АГРЕССИВНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Полупан А. В., Наумчик И. В., Светлорусов М. А.

Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского
Россия, Санкт-Петербург

Определение акустических свойств агрессивных жидкостей, с одной стороны, является важной задачей и, с другой стороны, сопряжено с некоторыми трудностями. Непосредственный контакт с такими жидкостями опасен для здоровья человека, а также может привести к повреждению или загрязнению средств измерений. Поэтому скорость звука C в жидкостях определяли бесконтактным методом с использованием установки, схема которой показана на рис. 1.

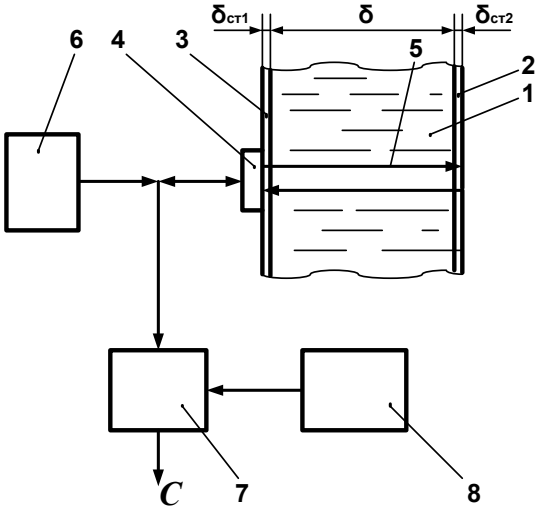


Рис. 1. Схема установки для определения скорости звука C в агрессивной жидкости (1 – исследуемая жидкость; 2, 3 – стенки емкости; 4 – пьезоэлектрический преобразователь; 5 – направление испускаемого импульса ультразвуковой продольной волны; 6 – генератор ультразвуковых импульсов; 7 – обрабатывающее устройство; 8 – датчик отметки времени)

Исследуемая жидкость 1 ограничена стенками 2 и 3 ёмкости. Снаружи стенки 3 ёмкости установлен пьезоэлектрический преобразователь 4, работающий в импульсном режиме по совмещённой схеме. При обеспечении акустического контакта между преобразователем 4 и стенкой 3 испускаемый импульс ультразвуковой продольной волны, движущийся по направлению 5, пересекает стенку 3, слой исследуемой жидкости 1, стенку 2. После отражения от границы раздела «стенка 2 – воздух» ультразвуковой импульс пересекает в обратном направлении стенку 2, слой исследуемой жидкости 1, стенку 3 и принимается пьезоэлектрическим преобразователем 4. Преобразователь связан с генератором ультразвуковых импульсов 6, обрабатывающим устройством 7 электрических сигналов принимаемых отраженных импульсов. В схему включен также датчик отметки времени 8.

Скорость звука в исследуемой жидкости определяли с помощью соотношения

$$C = \frac{\delta}{\frac{t_\Sigma}{2} - \frac{\delta_{ст1}}{C_{ст1}} - \frac{\delta_{ст2}}{C_{ст2}}},$$

где δ – толщина слоя исследуемой жидкости, м;

$\delta_{ст1}$, $\delta_{ст2}$ – толщина стенки 3 и стенки 2 (см. рис. 1) соответственно, м;

t_Σ – суммарное время прохождения прямого и отраженного импульсов, с;

$C_{ст1}$, $C_{ст2}$ – скорость звука в материале стенки 3 и стенки 2 (см. рис. 1) соответственно, м/с.

Рассмотренный подход обеспечивает проведение акустических измерений на образцах агрессивной жидкости, помещённой в закрытую ёмкость.

Методику апробировали при определении скорости звука в азотном тетроксиде и перекиси водорода. Использовали ультразвуковые импульсы длительностью порядка 2 мкс с заполняющей частотой 10 МГц. Значения величин δ, $\delta_{ст1}$, $\delta_{ст2}$, $C_{ст1}$ и $C_{ст2}$ определяли в ходе предварительных измерений. Измерения проводили при температуре жидкости 20°С.

Для определения скорости звука в азотном тетроксиде использовали восемь образцов жидкости, помещенных в запаянные стеклянные ампулы. Экспериментальные значения скорости звука для восьми образцов азотного тетроксида показаны в табл. 1. Для указанной выборки скорость звука составила $C = 1070{,}3 \pm 8{,}3$ (м/с).

1. Экспериментальные значения скорости звука C для восьми образцов азотного тетроксида

Номер образца	Скорость звука C, м/с	Номер образца	Скорость звука C, м/с
1	1062,4	5	1068,2
2	1061,5	6	1074,1
3	1070,4	7	1076,2
4	1063,5	8	1086,0
Для выборки из восьми образцов: среднее значение $C_{ср} = 1070{,}3$ м/с, стандартное отклонение $\sigma_C = 8{,}3$ м/с			

Перекись водорода находит применение в виде водных растворов различной концентрации от 0 до 100 %, при этом плотность раствора изменяется в пределах от 0,998 до 1,450 г/см^3 [1, 3]. Зависимость плотности ρ раствора от концентрации K перекиси водорода показана на рис. 2.

В ходе текущего исследования определили скорость звука в растворах перекиси водорода в диапазоне концентрации от 0 до 75%. Раствор помещали в мензурку (ГОСТ 1770–74) с диапазоном измерений 10–100 см^3 и ценой деления 1 см^3. Плотность определяли при помощи набора денсиметров КЛП (ГОСТ 1300–57) с ценой деления 0,001 г/см^3. Концентрацию определяли косвенным образом по плотности с использованием зависимости, показанной на рис. 2. Скорость звука в растворе определяли по схеме, показанной на рис. 1.

Также провели измерения скорости звука в воде, для которой справочные значения C составляют порядка 1483 м/с [2]. При этом использовали как дистиллированную, так и водопроводную воду. Погрешность определения скорости звука в растворах перекиси водорода составила ± 5 м/с, что соответствует величине относительной погрешности не более 0,35 %.

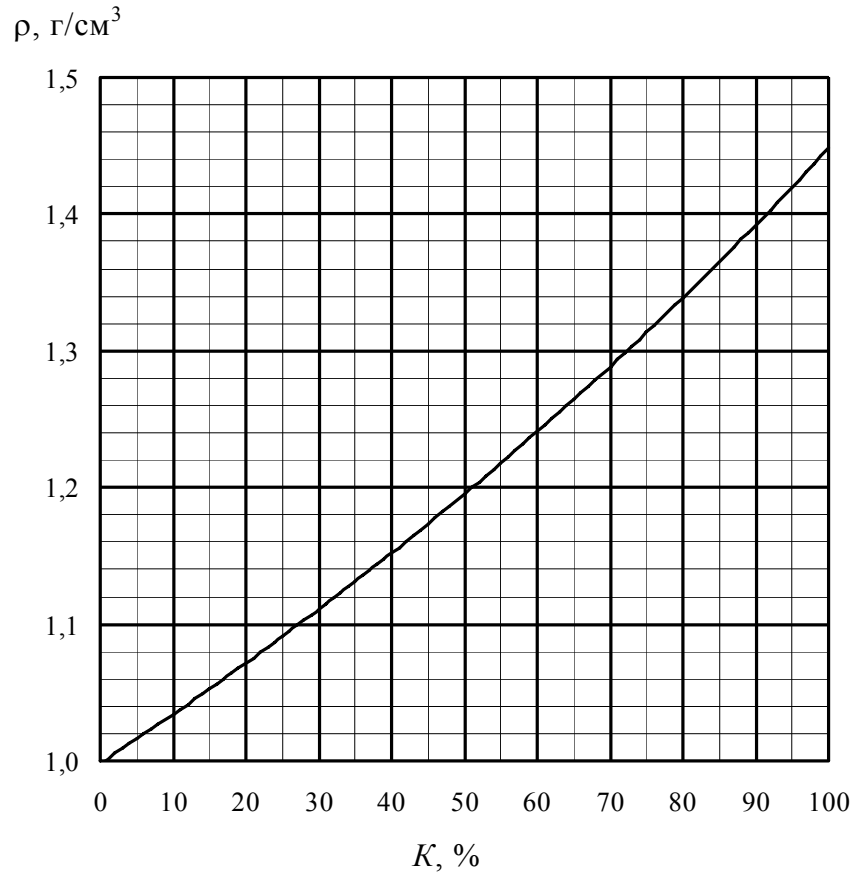


Рис. 2. Зависимость плотности ρ водного раствора от концентрации *K* перекиси водорода

Экспериментальные значения плотности ρ и скорости звука *C* в зависимости от концентрации *K* перекиси водорода показаны в табл. 2.

Полученная зависимость скорости звука *C* от концентрации *K* перекиси водорода показана на рис. 3.

Экспериментальные данные с достаточной для практического использования точностью аппроксимировали квадратичной зависимостью (рис. 3):

$$C = 0{,}0116K^2 + 2{,}2331K + 1482 \text{ (м/с)}.$$

2. Экспериментальные значения плотности ρ и скорости звука *C* в зависимости от концентрации *K* перекиси водорода

ρ, г/см^3	*K*, %	*C*, м/с
0,998 (водопроводная вода)	0,0	1478,1
0,998 (дистиллированная вода)	0,0	1487,4
1,045	13,0	1516,1
1,080	22,0	1526,4
1,095	26,0	1545,9
1,108	29,5	1556,1
1,115	31,0	1565,4
1,140	37,0	1587,7
1,315	75,5	1715,7

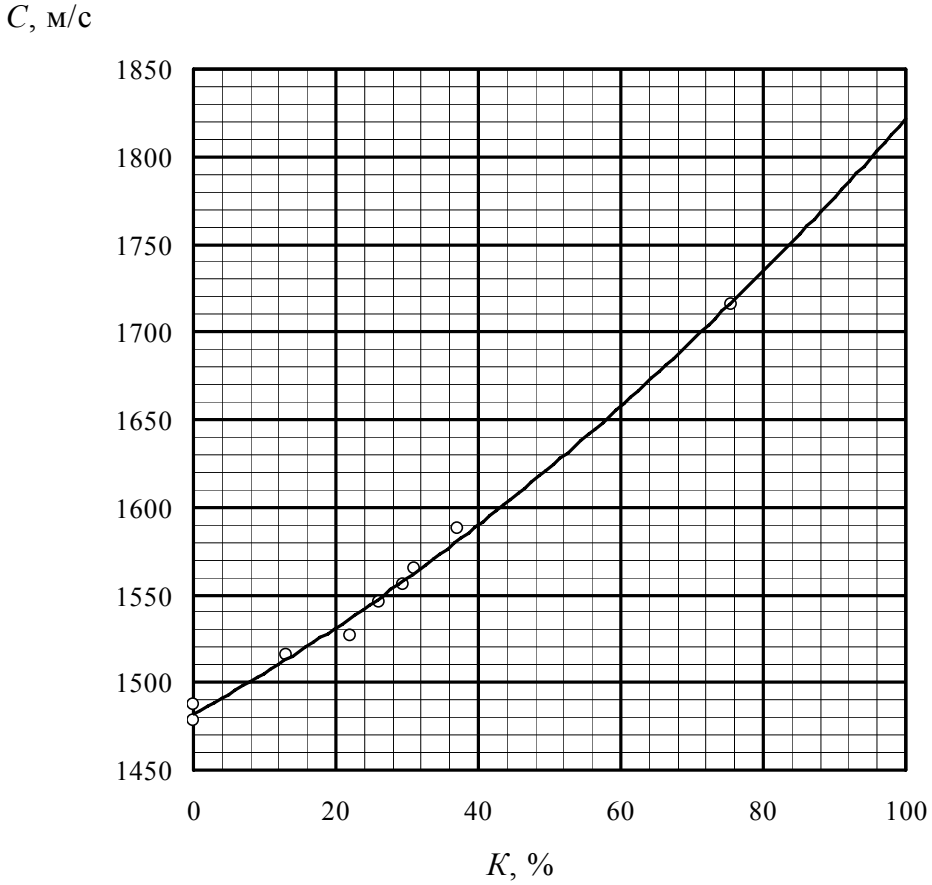


Рис. 3. Экспериментальная зависимость скорости звука C от концентрации K перекиси водорода (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая зависимость)

Выводы

Разработана методика, позволяющая определять скорость звука в агрессивных жидкостях. Скорость звука в азотном тетроксиде составила C = 1070,3 ± 8,3 (м/с). Для водного раствора перекиси водорода в диапазоне концентраций от 0 до 100% получена зависимость скорости звука C от концентрации K (%):

$$C = 0{,}0116K^2 + 2{,}2331K + 1482 \text{ (м/с)},$$

при этом абсолютная погрешность определения скорости звука в перекиси составила не более 5 м/с, относительная погрешность – не более 0,35 %. Полученные данные соответствуют температуре жидкостей 20°С.

Список литературы

1. Александр Филатов. Плотность водных растворов перекиси водорода в в зависимости от концентрации и температуры // Филатов А. Электронный ресурс: http://www.filas.ru.

2. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

3. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 579 с.

УДК 544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СМЕСЕЙ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ ГАЗОВ

Бондаренко В. Л. [1], **Мазур В. А.** [2], **Лосяков Н. П.** [3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана
Россия, г. Москва
[2]Одесская государственная академия холода
[3]ООО «Айсблик»
Украина, г. Одесса

Одним из основных способов разделения многокомпонентных смесей, содержащих редкие газы: гелий, неон, криптон и ксенон, является ректификация. Принципиальная возможность осуществления процессов ректификации многокомпонентных смесей базируется на термодинамической информации о поверхностях равновесия фаз. Разнообразие фазового поведения редких газов в смесях обусловлено свойствами концентрата либо воздухораспределительных установок, либо продувочных газов синтеза аммиака. Термодинамическое и фазовое поведение инертных газов в концентратах является основополагающим для оценки перспективности технологий разделения. Для предсказания термодинамических свойств и фазовых равновесий различных веществ в многокомпонентных технологических средах предпочтительными являются модели, использующие уравнения состояния.

Теоретический анализ топологии фазовых диаграмм является мощным инструментом для понимания явлений фазовых равновесий, наблюдаемых в многокомпонентных системах. Пионерская работа Ван Кониненбурга и Скотта [1] продемонстрировала широкие возможности одножидкостной модели Ван-дер-Ваальса качественно воспроизводить основные типы фазовых диаграмм бинарных флюидов. Предложенная классификация явилась успешной и сейчас используется как основа для описания различных типов фазового поведения в бинарных смесях. Более строгая классификация типичных особенностей поверхностей равновесия и фазовых диаграмм двухкомпонентных смесей дана в работе Варченко [2]. В настоящее время топологический анализ поверхностей равновесия бинарных флюидных систем насчитывает 26 сингулярностей и 56 сценариев эволюции p - T диаграмм [3]. Включение в схемы классификации равновесий жидкость – твердое тело позволяет наметить стратегию непрерывной топологической трансформации для построения полных фазовых диаграмм [4]. Отображение глобальной поверхности термодинамического равновесия на пространство параметров уравнения состояния представляет наиболее обширную и последовательную систему критериев для предсказания фазового поведения бинарной смеси. Влияние параметров моделей компонентов смеси на топологию фазового поведения визуализируется с помощью глобальных фазовых диаграмм. Такие диаграммы представляются не в переменных давление – температура, а в пространстве параметров уравнения состояния, например, в терминах постоянных уравнения Ван-дер-Ваальса ***a*** и ***b,*** которые однозначно связаны с критическими параметрами чистых компонентов.

В данной работе рассмотрено построение моделей термодинамического и фазового поведения редких газов в концентратах воздухораспределительных установок и многокомпонентных технологических средах, использующихся при синтезе аммиака. Основная идея базируется на адаптации к имеющимся точным моделям термодинамических свойств чистых компонентов простых трехпараметрических кубических уравнений состояния, которые позволяют отобразить свойства многокомпонентных растворов в широком интер-

вале температур и давлений. На основе построения адекватных моделей уравнений состояния для бинарных смесей удается осуществить надежный прогноз термодинамического поведения неоногелиевой и криптон – ксеноновой смесей в многокомпонентных системах Ne – He – N_2 и O_2 – N_2 – CH_4 – Kr – Xe.

1. Термодинамическое и фазовое поведение целевых продуктов сепарации: гелий, неон, криптон, ксенон

Термодинамика чистых редких газов достаточно хорошо изучена и имеются подробные данные о поведении всех инертных газов, представляющих интерес для задач настоящей работы, а именно: He, Ne, Kr и Xe во всем диапазоне температур и давлений, где имеют практический смысл процессы сепарации.

В качестве модели уравнения состояния *гелия-4* было выбрано уравнение Маккарти [4], которое с высокой точностью описывает термодинамические свойства в широком диапазоне температур и давлений. Точность описания экспериментальных данных по плотности находится в пределах от 1% при низких температурах (<20 K) до 0.1% при температурах от 200 до 400 K. Скорость звука воспроизводится с погрешностью от 3 % в жидкой фазе до 0.1 % в температурном диапазоне между 100 и 500 K. Изобарная теплоемкость описывается уравнением [4] с погрешностью до 5 %.

За исключением критической области, уравнение состояния *неона* [5] воспроизводит плотность с точностью до 0.1 % , изобарную теплоемкость – до 2 %, скорость звука – до 1 %. Давление насыщения описывается с погрешностью менее 0.2 %.

Уравнение состояния *криптона* [6] описывает термодинамические свойства от тройной точки до 750 K и давлений до 200 МПа. Точность описания данных по плотности около 0.2 % ниже 100 МПа, при более высоких давлениях надежность уравнения уменьшается до 1 %. Кривая упругости воспроизводится с точностью 0.2% по давлению, неопределенность предсказания скорости звука зависит от области параметров состояния: при низких давлениях в газовой фазе – 0.01 %, в жидкой фазе до 1 % при давлениях ниже 20 МПа. Вблизи тройной точки погрешность описания изобарной теплоемкости не превышала 2 %.

Для *ксенона* использовали фундаментальное уравнение состояния для основных технических газов, предложенное Лемоном и Спаном [6] в 2006 году, которое описывает плотность с точностью 0.2 % вплоть до давлений 100 МПа.

Кривая упругости в среднем описывается с точностью 0.2% по давлению насыщения, скорость звука – 1%, изобарная теплоемкость – 2%. Кривые упругости основных чистых компонентов, представляющих интерес при моделировании термодинамического и фазового поведения смесей низкопотенциальных концентратов редких газов, рассчитаны на основе уравнений состояния [4] – [6] по программе REFPROP 8 [7] и приведена на рис. 1.

2. Модели термодинамического и фазового поведения технологических газовых смесей, содержащих редкие газы

Для описания термодинамических свойств и фазовых равновесий в смесях в данной работе использовали одножидкостную модель уравнения состояния Соава – Редлиха – Квонга [8]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, параметры модели a и $\boldsymbol{b}$ зависят от мольного состава x_i и x_j компонентов i и j. Соответствующие параметры модели a и b определяются

квадратичными зависимостями от состава и классическими правилами смешения для различных пар взаимодействующих молекул a_{ij} и b_{ij}:

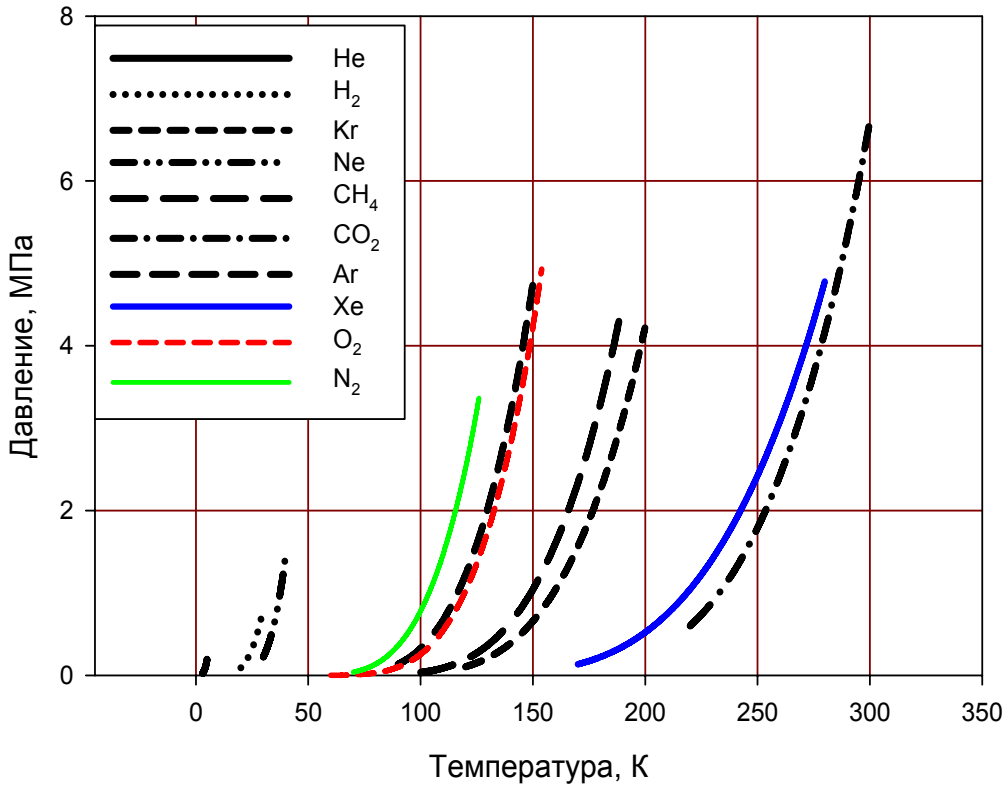


Рис. 1. Кривые упругости инертных газов и основных компонентов газовых потоков воздухоразделительных установок

$$a = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j a_{ij}(1-k_{ij}),\ b = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j b_{ij}\left(1-l_{ij}\right), \tag{2}$$

$$a_{ii} = 0,4274\ \frac{R^2 Tc^2}{P_c}, \qquad b_{ii} = 0,08664\ \frac{RT_c}{P_c}, \tag{3}$$

$$a(T) = 0,4274\left(\frac{R^2T_c^2}{P_c}\right)\left\{1+m\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}\right]\right\}^2,\ m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2. \tag{4}$$

Безразмерные соотношения для координат глобальной фазовой диаграммы Z_i обычно определяют либо энергетическими и геометрическими переменными:

$$\begin{aligned} Z_1 &= (a_{22}-a_{11})/(a_{22}+a_{11}),\\ Z_2 &= (a_{22}-2a_{12}+a_{11})/(a_{22}+a_{11}),\\ Z_3 &= (b_{22}-b_{11})/(b_{22}+b_{11}),\\ Z_4 &= (b_{22}-2b_{12}+b_{11})/(b_{22}+b_{11}). \end{aligned} \tag{5}$$

либо в переменных давление – объем:

$$
\begin{aligned}
\lambda &= (d_{22} - d_{11})/(d_{22} + d_{11}), \\
\zeta &= (d_{22} - da_{12} + d_{11})/(d_{22} + d_{11}), \\
\xi &= (b_{22} - b_{11})/(b_{22} + b_{11}), \\
\mu &= (b_{22} - 2b_{12} + b_{11})/(b_{22} + b_{11}), \\
d_{ij} &= T_{ij}^{*} b_{ij} / b_{ii} b_{jj}, \\
T_{ij}^{*} &= const \left(\frac{a_{ij}}{b_{ij}} \right)^{2/3}.
\end{aligned}
\qquad (6)
$$

Если правила комбинирования известны, то возможно построить глобальную фазовую диаграмму, и оценить возможный сценарий фазового поведения данной смеси, зная только отношение критических параметров компонентов. На рис. 2 изображены возможные топологически различные типы (сценарии) фазового поведения, наблюдаемые в бинарных смесях экспериментально. Для криогенной техники типы фазового поведения ограничиваются I – III типами, которые более подробно обсуждаются ниже.

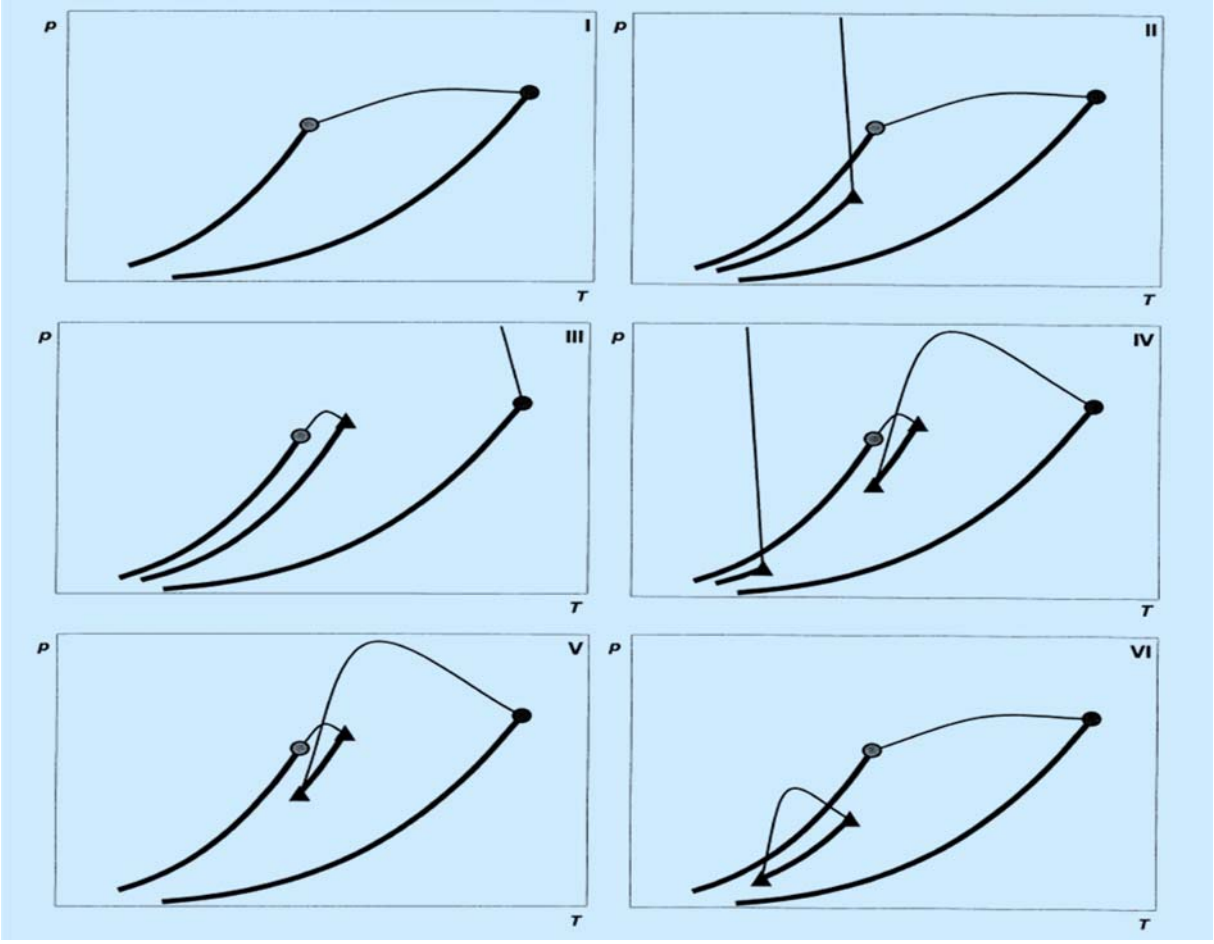


Рис. 2. Основные типы фазового поведения бинарных смесей в координатах давление – температура

Обозначения:

– линии насыщения чистых компонентов

– критические линии

– трехфазные линии равновесия жидкость-жидкость-газ

I. Простейший тип, у которого наблюдается непрерывная критическая кривая между двумя критическими точками C_1 и C_2. В зависимости от формы критической кривой и положения азеотропной линии дополнительно выделяют пять подтипов.

II. Тип характеризуется наличием зоны расслаивания жидкости при температурах ниже критической температуры более летучего компонента; критической кривой, соединяющей две критические точки чистых компонентов и трехфазной линией, исходящей из конечной критической точки, где заканчивается линия равновесия жидкость-жидкость.

III. Тип обладает двумя различными критическими кривыми: жидкость – жидкость и жидкость – газ. Одна начинается из критической точки чистого компонента с более высокой критической температурой и уходит в область высоких давлений. Другая критическая кривая начинается из критической точки другого компонента и ведет к конечной критической точке в конце трехфазной линии. Тип разделен на пять подтипов в зависимости от формы критической кривой и типа азеотропии.

Во многих случаях экспериментальное определение принадлежности к I или II типу фазового поведения неоднозначно из-за процессов затвердевания, происходящих в этом районе фазовой диаграммы. Тем не менее, неоднозначность при идентификации различий в I/II типах фазового поведения смесей не является принципиальной.

3. Глобальные фазовые диаграммы бинарных смесей инертных газов с основными компонентами газовых концентратов

Границы между различными типами фазового поведения вычисляются с помощью термодинамических соотношений, которые определяют линии критических точек различных степеней вырождения. Для нормальной критической точки, когда два флюида становятся неразличимыми, критические условия записываются в терминах производных мольной энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_{p,T} = 0 . \qquad (7)$$

Границей перехода между типами I и V, II и IV, или III и IV является линия трикритических точек. Трикритическое состояние – это состояние, в котором области несмешиваемости жидкость – жидкость – газ сливаются в точку.

Соответствующие критические условия:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x 4}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^5 G}{\partial x^5}\right)_{p,T} = 0 . \qquad (8)$$

Кривая двойных конечных критических точек (**DCEP**) разделяет типы III и IV, или II и III. Тип IV характеризуется двумя кривыми равновесия жидкость-жидкость-газ. Одна высокотемпературная и ограничена двумя критическими конечными точками (нижняя - LCEP, верхняя - UCEP). В окрестности высшей критической точке, раствор становится несмешиваемым при снижении температуры. В районе нижней критической точки с повышением температуры наблюдается зона расслоения. Подробный и систематизированный анализ термодинамических выражений и алгоритмы численного решения задач определения границ в глобальной фазовой диаграмме приведены в недавних работах [11], [12].

В работе Садуса – Ванга [9] глобальная фазовая диаграмма была построена исключительно в терминах отношения критических свойств, используя правило комбинирования Лоренца-Бертло, что позволило продемонстрировать наличие всех шести типов фазового поведения. Таким образом, фазовое поведение реальных бинарных смесей может предсказать только с помощью критических свойств чистых компонентов на основе про-

стых одножидкостных моделей уравнений состояния типа с заданными правилами комбинирования.

Распределение приведенных критических температур ($Tr = T_C/T_{CI}$) и объемов ($Vr = V_C/V_{CI}$) для бинарных растворов инертных газов приведено на рис. 3 (индекс I = *He, Ne, Ar, Kr, Xe* обозначает инертный газ. Здесь же приведены границы между типами фазового поведения для модели Садуса – Ванга [9].

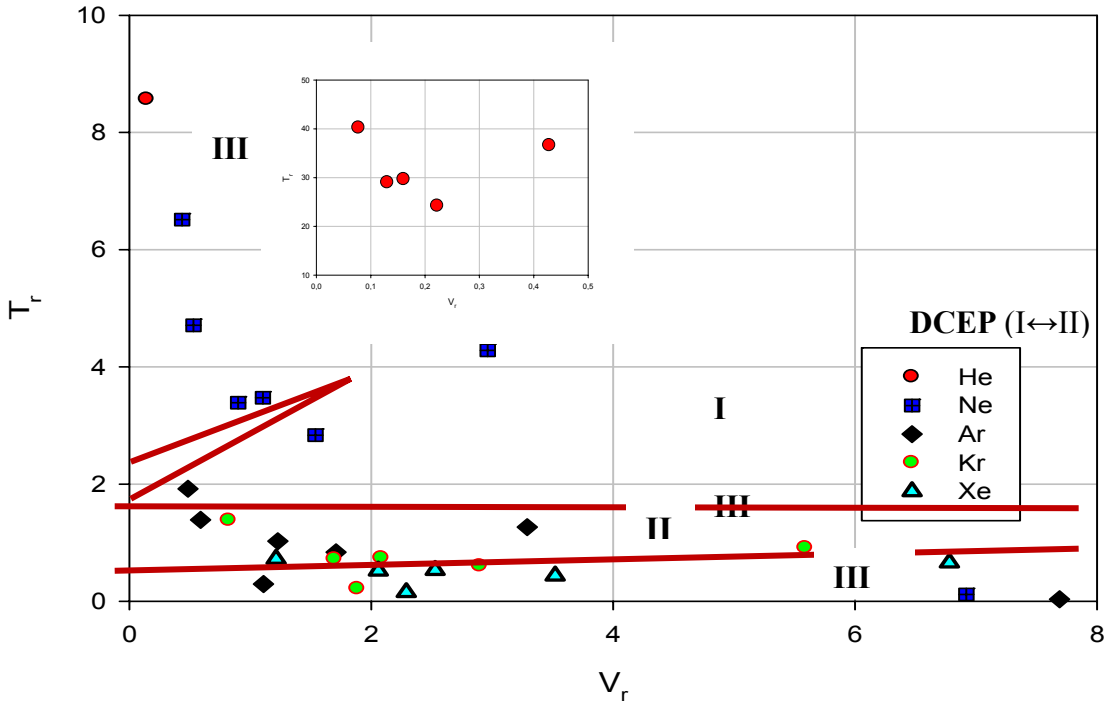


Рис. 3. Возможные типы фазового поведения для бинарных смесей инертных газов с основными компонентами газовых концентратов

● – смеси с гелием, ■ – смеси с неоном, ● – смеси с криптоном, ▲ – смеси с ксеноном, ◆ – смеси с аргоном (компоненты кислород, азот, метан)

Анализ фазового поведения смесей только инертных газов и смесей инертных газов с основными компонентами потоков воздухоразделительных установок показывает, что, в основном, в указанных системах наблюдаются II и III типы. Для легких инертных газов следует ожидать только третий тип фазового поведения, что характерно для систем с большой разностью критических температур.

С помощью глобальных фазовых диаграмм легко определить принципиальную возможность появления азеотропии в рассматриваемых системах, что представляет значительный интерес при анализе процессов сепарации.

Для оценки границ азеотропии для уравнения Соава–Редлиха–Квонга использовали простое аналитическое выражение, полученное в работе [10]:

$$Z_2 = \mp Z_1 - (1 \pm Z_1)\left(\frac{1 - Z_4}{1 \pm Z_3} - 1\right)\Lambda \,, \qquad (9)$$

где верхние знаки «+» или «-» соответствуют значению состава критической азеотропной точки при $x_c = 0$, а нижние при $x_c = 1$; Λ - коэффициент, зависящий от уравнения состояния, равен

$$\Lambda = \frac{\Theta_b}{\Theta_{ab}(\Theta_b - 1)^2} + \frac{1}{\Theta_b + 1}, \quad \Theta_{ab} = \frac{\Omega_a}{\Omega_b}, \quad \Theta_b = \frac{z_c}{\Omega_b} \,. \qquad (10)$$

Согласно уравнению (9), в плоскости $Z_1 – Z_2$ при фиксированных значениях Z_3 и Z_4 граница, разделяющая азеотропные и неазеотропные состояния, суть прямая линия. Для модели Соава–Редлиха–Квонга, учитывая Ω_a = 0,42747, Ω_b = 0,08664 и z_c= 0,333, коэффициент Λ равняется *0,673*.

На рис. 4 приведены наши расчеты пограничных линий, разделяющих азеотропные системы от зеотропных для модели Соава – Редлиха – Квонга. Как показывает анализ данных о критических параметрах чистых веществ в приближении Лоренца-Бертло появление азеотропии в смесях инертных газов с газовыми компонентами, присутствующими в концентратах, маловероятно. Если координаты смеси Z_i находятся в верхнем и нижнем квадрантах (заштрихованная область на рис. 5), то наиболее вероятно, что в такой смеси следует ожидать появления азеотропии. Для легких инертных газов He и Ne азеотропия отсутствует во всех случаях, что хорошо видно из рисунков 4 и 6. На рис. 6 вертикальный прямоугольник, в котором расположены координаты безразмерных параметров смесей с гелием, находится во втором квадранте, где азеотропные состояния маловероятны. В системах с неоном также отсутствуют азеотропные состояния, поскольку значения Z_3 находятся в диапазоне от 0.3 до 0.5. Из рис. 4, очевидно, что азеотропные смеси с неоном маловероятны, поскольку находятся в четвертом квадранте.

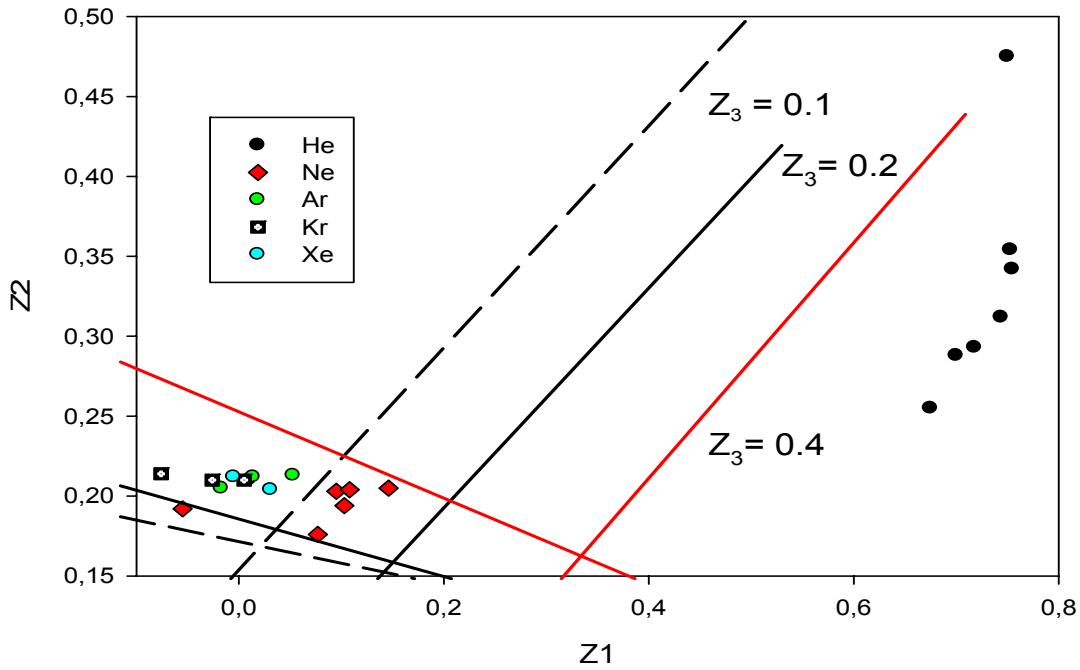


Рис. 4. Расположение возможных азеотропных пар на глобальной фазовой диаграмме

Более детальный анализ бинарных параметров взаимодействия, проведенный на основе обработки экспериментальных данных о фазовых равновесиях в последующих параграфах настоящего раздела, показал, что и для других систем с инертными газами и компонентами воздуха появление азеотропии маловероятно. Комбинируя технику глобальных фазовых диаграмм в терминах чистых компонентов и возможность предсказания критических свойств веществ, исходя из их структуры, можно осуществлять правдоподобные предсказания типов фазового поведения для большого разнообразия смесей, содержащих компоненты воздуха и редкие газы, не проводя конкретных расчетов фазовых равновесий. В частности, для системы ксенон – диоксид углерода зависимость (9) предсказывает наличие азеотропного состояния, которое подтверждается экспериментально.

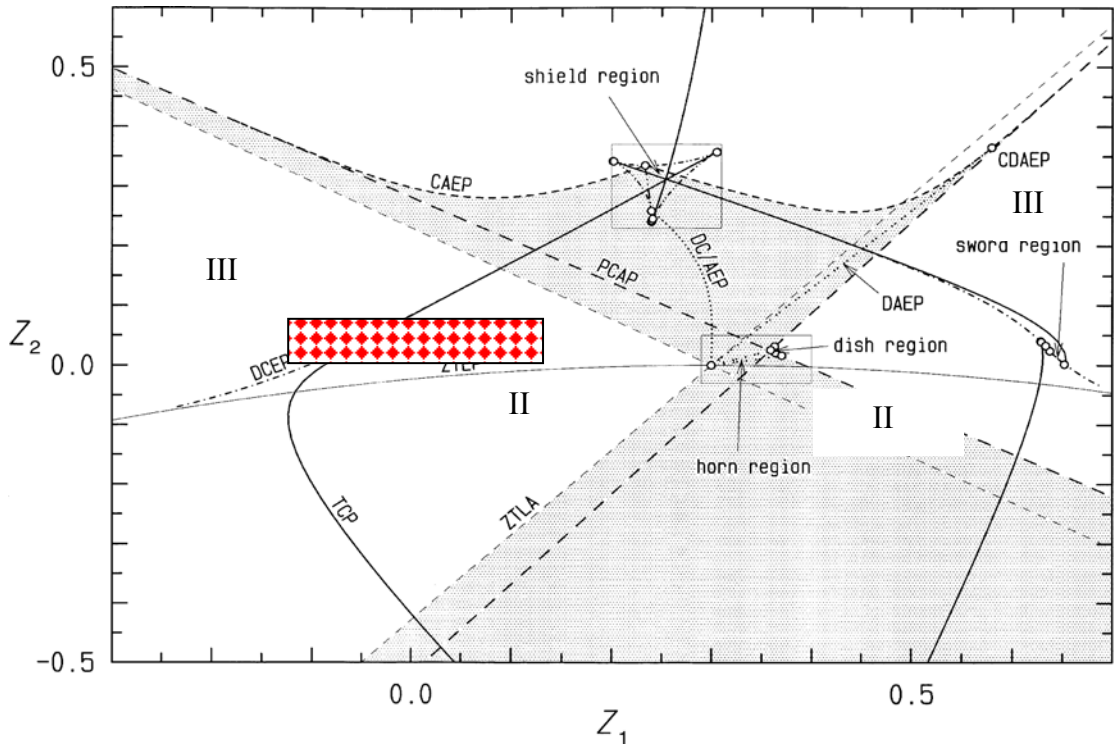
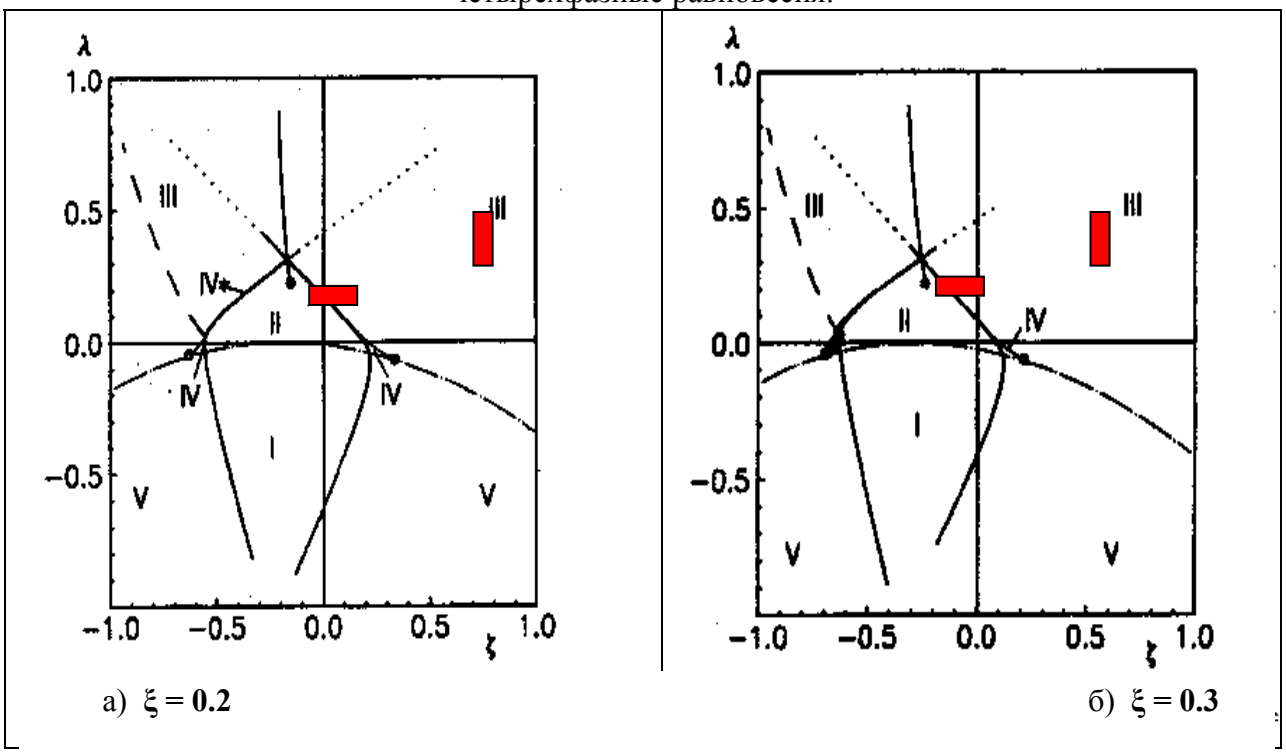


Рис. 5. Расположение возможных азеотропных пар на глобальной фазовой диаграмме в модели Редлиха – Квонга для ξ = **-0.3** [11]. "Shield", "Sword", "Horn" области глобальной фазовой диаграммы соответствуют диапазону параметров, где наблюдаются четырехфазные равновесия.



а) ξ = **0.2** б) ξ = **0.3**

Рис. 6. Расположение возможных азеотропных пар на глобальной фазовой диаграмме в модели Редлиха – Квонга [12] для различных значений ξ.

4. Фазовое поведение двухкомпонентных смесей инертных газов и компонентов воздуха

Расчеты фазовых равновесий проводили на основе наиболее эффективных алгоритмов, предложенных в [14], [16], [17] и реализованных в данной работе в среде MATLAB.

Бинарные смеси гелия с инертными газами и компонентами воздуха относятся к III типу фазового поведения по классификации Скотта - ван Кониненбурга. Общая картина поведения критических линий, идущих от критических точек чистых компонентов, представлена на рис. 7.

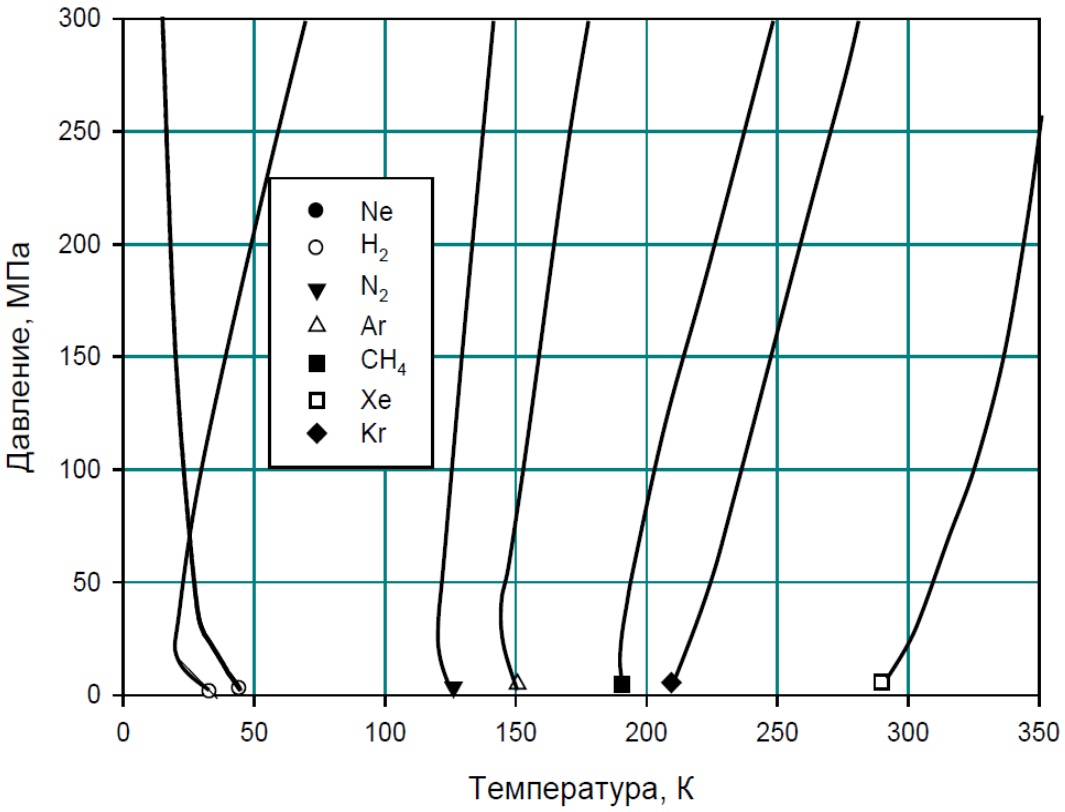


Рис. 7. Поведение критических кривых бинарных смесей гелия с инертными газами и компонентами воздуха

Основная цель построения адекватных термодинамических моделей фазовых равновесий – установить матрицу параметров перекрестного взаимодействия для бинарных смесей, которые являются надежной базой для предсказания многокомпонентных смесей. Если данные отсутствовали, то в качестве значений k_{ij} выбирали значения, полученные из нейронной сети для бинарных смесей хладагентов [10]. Ниже приведены результаты построения одножидкостных моделей уравнений состояния Соава – Редлиха – Квонга для систем, изучаемых в данной работе.

4.1. Моделирование фазовых равновесий смесей инертных газов

Критические линии построены на основе данных для систем гелий – аргон, гелий – неон, гелий – ксенон, гелий – криптон, гелий – водород, гелий – азот, гелий – метан [18] – [32]. *Система гелий – неон* представляет смесь квантовых газов и классические правила комбинирования Бертло – Лоренца здесь оказываются неточными.

Система гелий – криптон оказывается не столь чувствительной по отношению к варьированию перекрестных параметров и классические правила Бертло – Лоренца

хорошо описывают фазовые равновесия в данной системе (рис. 8). Наилучшее описание данных [27] достигается при значениях $k_{12} = 0.3$. Однако, как видно из рис. 8, улучшение описания данных несущественно по сравнению с классическим правилом комбинирования.

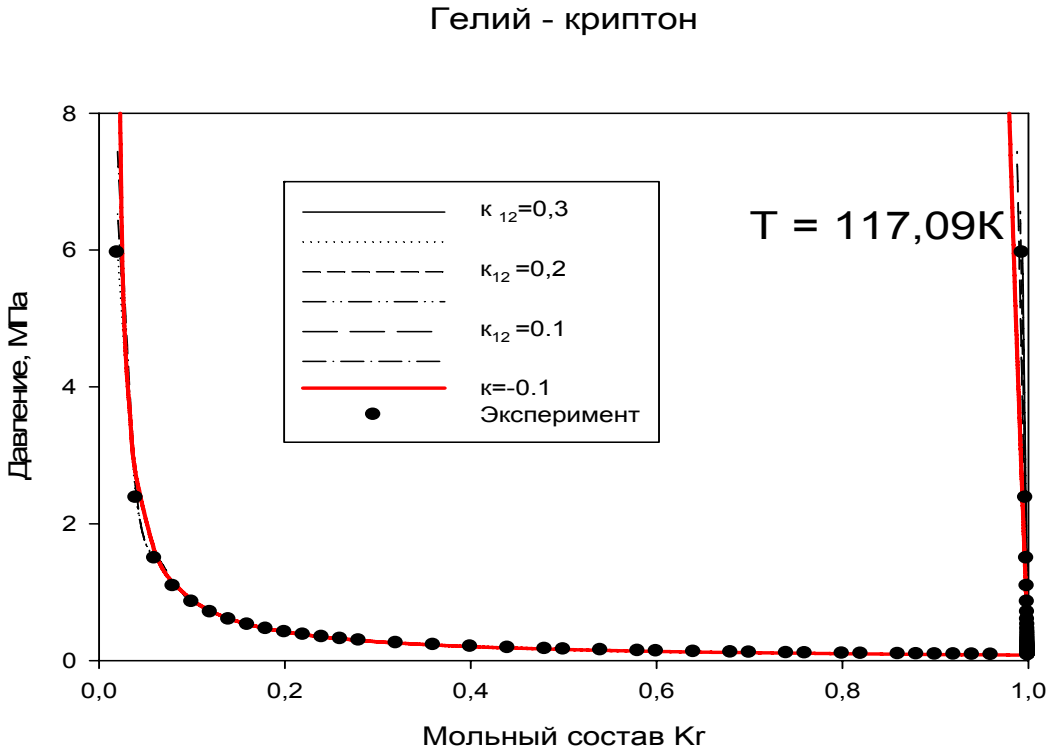


Рис. 8. Влияние перекрестного коэффициента на сдвиг фазовых равновесий

Система гелий – ксенон была исследована в работе Д.С. Циклиса с сотр. [28], которые обнаружили расслоение газ – газ. Это определяет принадлежность данной системы к III типу фазового поведения. Экспериментальные данные о фазовых равновесиях имеются только при высоких давлениях и не представляют интерес для криогенной области температур. Параметры перекрестного взаимодействия сильно влияют на сдвиг фазовых равновесий и зависят от температуры. Выбор параметров модели проводили таким образом, чтобы достигалось согласование с данными [28] при высоких давлениях. Для T = 200 K оптимальное решение было достигнуто при $k_{12} = 0.156$ и $l_{12} = 0.07$.

Системы неон – криптон и неон – ксенон практически подобны между собой с точки зрения фазового поведения. Обе системы принадлежат к третьему типу и обнаруживают расслоение газ – газ. Экспериментальные данные о фазовых равновесиях и критической кривой для системы Ne – Kr и Ne – Xe при высоких давлениях (до 20 кбар) приведены в работах Лаборатории Ван дер Ваальса [29], [30] и [31].

Система криптон – ксенон достаточно подробно исследована в диапазоне температур, представляющих интерес для криогенных приложений, в [32]. С точки зрения описания фазовых равновесий эта система является классической, т.к. подчиняется простейшим правилам комбинирования Бертло – Лоренца. На рис. 9 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных, подтверждающее «классичность» данной системы, которую следует ожидать как следствие простейшей сферически симметричной молекулярной структуры компонентов и отсутствием квантовых эффектов.

Полученные значения перекрестных параметров бинарного взаимодействия дают возможность оценить параметры модели для многокомпонентной смеси, имитирующей термодинамическое и фазовое поведение криптонового и ксенонового концентратов. Ниже

приведены результаты таких расчетов для моделей трех- и пятикомпонентных смесей низкопотенциальных концентратов редких газов.

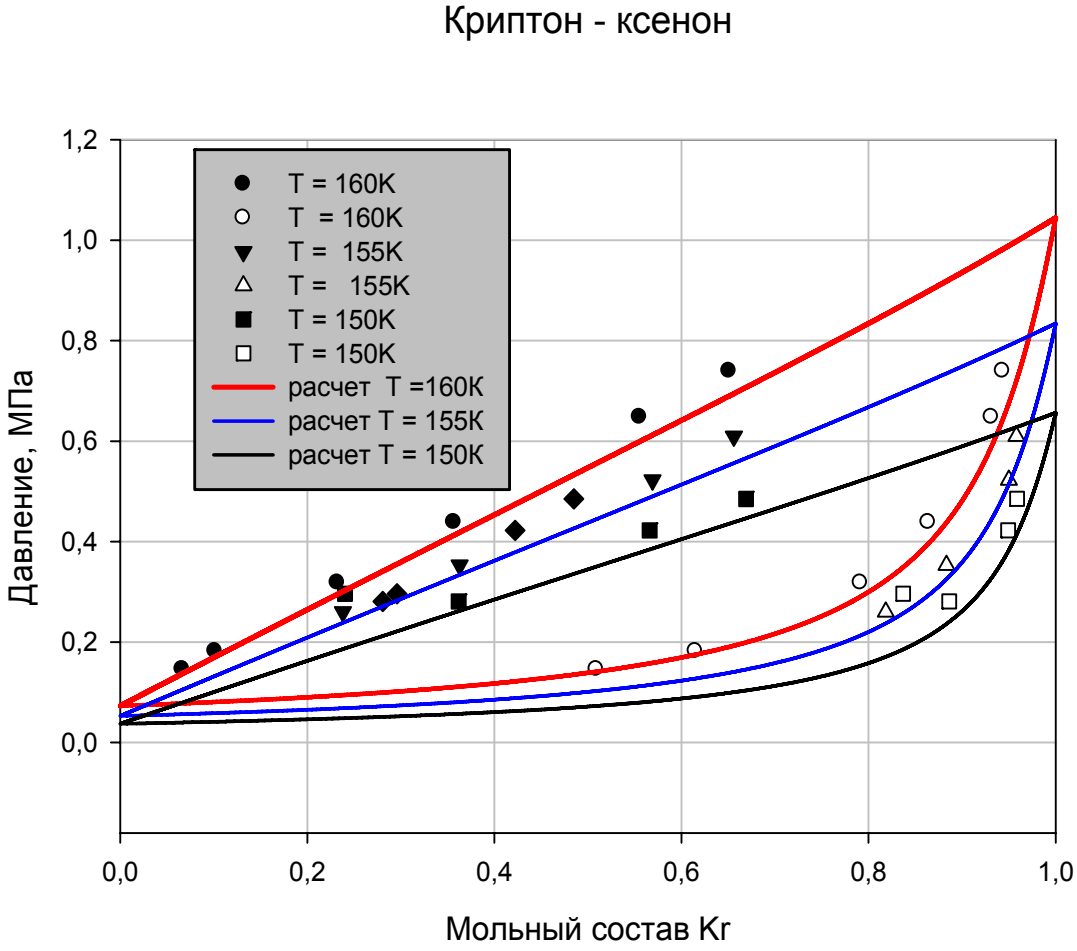


Рис. 9. Сопоставление расчетных (модель SRK) и экспериментальных данных [32] при различных температурах.

5. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах

5.1. Система гелий – неон – азот

Реальный состав неоно-гелиевых концентратов включает три основных компонента гелий – неон – азот. Для расчета линии насыщения смеси необходимо предварительно вычислить параметры модели (2) и (3), которые требуют знания бинарных взаимодействий. В таблице 1 приведена матрица коэффициентов k_{ij} и l_{ij}, которые выбраны для вычисления низкотемпературных свойств смеси He – Ne – N_2.

Таблица 1.

Матрица перекрестных параметров

k_{ij}/l_{ij}	**Гелий**	**Неон**	**Азот**
Гелий		0.05	0
Неон	0.206		0
Азот	0.122	0	

В таблице 2 представлены результаты расчетов линии насыщения смеси с соотношением концентраций компонентов (10/10/80). На рис. 10 представлены результаты расчета линий насыщения модельного неоно–гелиевого концентрата при различных концен-

трациях компонентов. Рис. 10 иллюстрирует расположение кривых упругости модельной смеси и ее компонентов в P – T диаграмме.

Таблица 2.

Линия насыщения смеси He – Ne – N_2 (10/10/80)

Давление, МПа	Температура, К	Давление, МПа	Температура, К
1,2810	102,9788	1,2752	102,9314
1,6244	106,4420	1,6079	106,3182
2,0265	109,7896	2,0265	109,8342
2,2692	111,5356	2,2193	111,2428
3,5321	118,3194	3,3511	117,5946
3,9778	120,0000	3,9922	120,0000
4,0530	120,2519	4,0530	120,1839

Рис. 10. Линия насыщения смеси He – Ne – N_2 для различных концентраций компонентов (Blend 1: 10/10/80; Blend 2: 5/10/85)

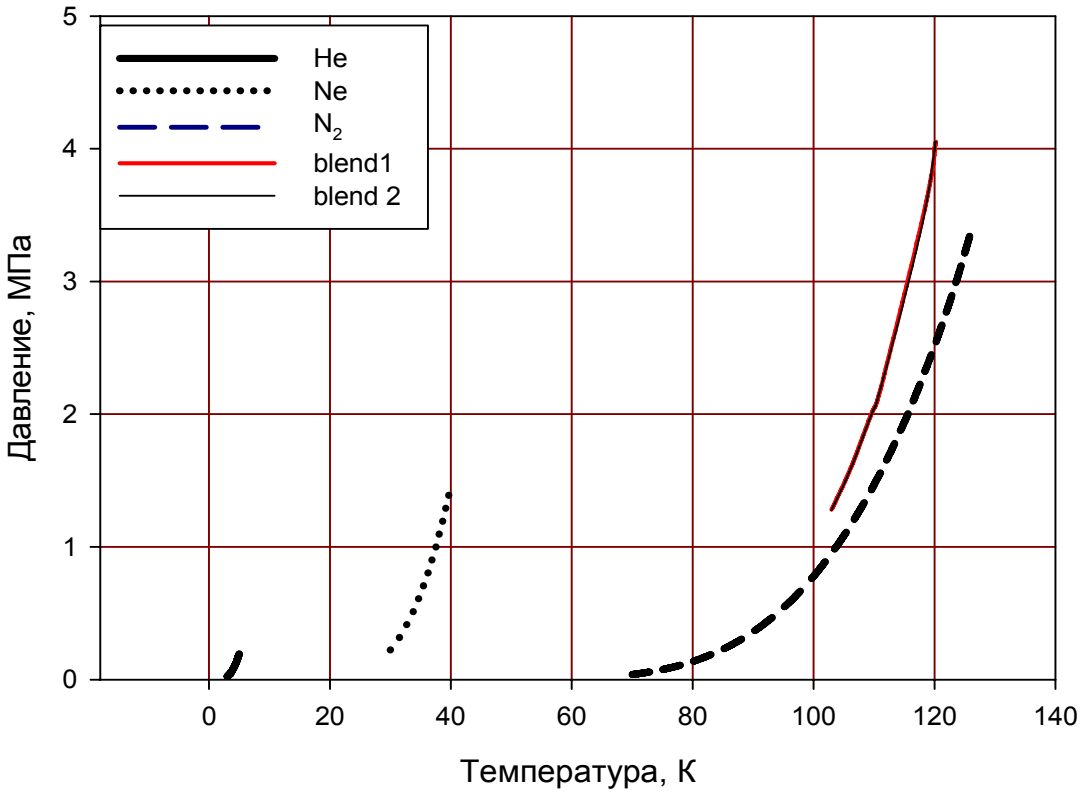


Рис. 10. Линии насыщения смеси He – Ne – N_2 и её компонентов

5.2. Система криптон – ксенон – кислород – азот – метан

Состав криптонового концентрата по результатам газового анализа обычно включает следующие компоненты (Kr – 1…15%; O_2 – 0,5…20%; CH_4 – 1…20%; R14 – 0…0,1; Xe – 0…3%; N_2 – остальное). Состав ксенонового концентрата включает большее число компонент (Xe – 1…85%; Kr – 0,1…4%; O_2 – 0,1…4%; CH_4 – 0,1…4%; R116 – 0…0,01;C_2H_6 – 0,2…5%; CO_2 – 0…0,1; C_3H_8 – 0…1%; N_2 – остальное). Здесь мы рассмот-

рим модельную смесь, состоящую из Kr, Xe, O_2, CH_4 и N_2. В большинстве случаев, компоненты данной смеси попарно взаимодействуют, подчиняясь правилу Бертло – Лоренца (табл. 3). На рис. 11 представлены результаты расчета модельного криптонового концентрата (Kr – 10%, Xe – 2%, O_2 – 15%, CH_4 – 15%, N_2 – 58%).

Линии равновесия фаз, рассчитанные для модельной пятикомпонентной смеси, приведены в табл. 4. Программный комплекс позволяет вычислить линии равновесия фаз вплоть до 10 компонентов и используется для оценки возможности методов сепарации смесей низкопотенциальных концентратов редких газов.

Таблица 3

Матрица перекрестных параметров смеси Kr – Xe – O_2 – CH_4 – N_2

k_{ij}/l_{ij}	Kr	Xe	O_2	N_2	CH_4
Kr					
Xe	0				
O_2	0	0			
N_2	0.204	0	0		
CH_4	0	0	0	0	

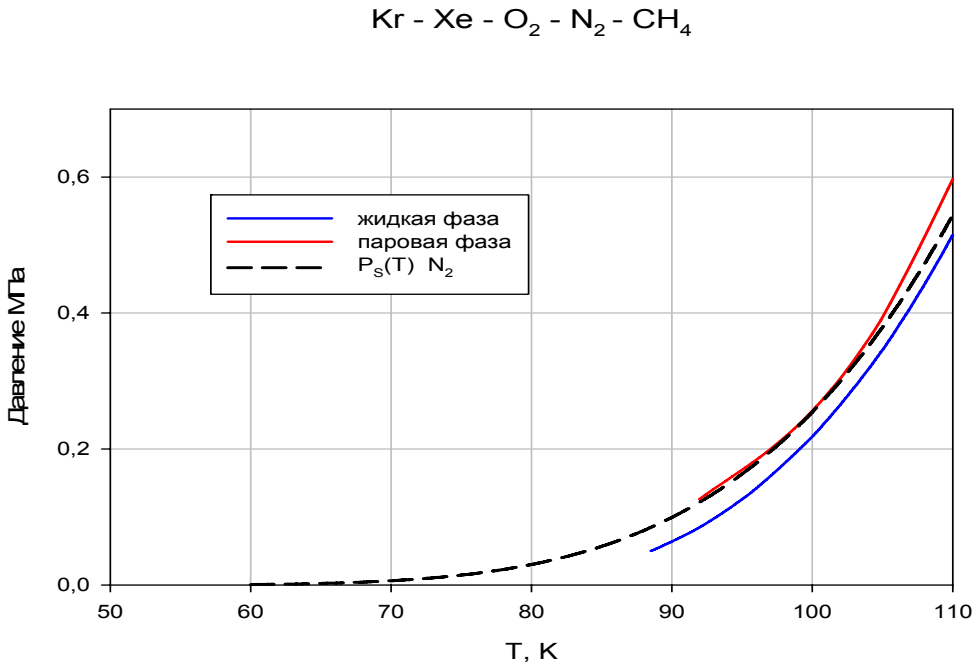


Рис. 11. Линия насыщения смеси Kr – Xe – O_2 – CH_4 – N_2

Таблица 4

Линия насыщения смеси Kr – Xe – O_2 – CH_4 – N_2

Давление, МПа	Температура, К	Давление, МПа	Температура, К
0.500000E-01	88.5147	4.99733	154.105
0.824361E-01	91.7756	5.03212	***154.276 T_{MAX}***
0.135914	95.6442	5.03221	***154.275 P_{MAX}***
0.224084	100.277	5.03219	***154.275 CRIT***
0.347860	105.083	4.99367	154.044
0.521739	110.183	4.70672	152.402
0.760945	115.564	4.18652	149.276
1.00767	120.000	4.05300	148.433
1.07917	121.143	3.51778	144.854

1.48507	126.794	2.87222	140.000
2.02650	132.856	2.79708	139.388
2.25284	135.057	2.02650	132.326
2.82368	140.000	1.79867	129.881
3.14962	142.517	1.05914	120.000
4.03412	148.543	1.04060	119.696
4.05300	148.661	0.389324	104.888

Выводы

- Термодинамическое и фазовое поведение многокомпонентных смесей на основе редких газов достаточно хорошо изучено в литературе, что позволило построить адекватные модели уравнений состояния бинарных смесей инертных газов с компонентами воздуха. Полученные модели предсказывают составы паровой и жидкой фаз в сепараторах конденсационного типа с приемлемой для инженерных расчетов погрешностью 5…7%.
- Детальный анализ бинарных параметров взаимодействия, проведенный на основе обработки экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системах гелий – аргон, гелий – неон, гелий – ксенон, гелий – криптон, гелий – водород, гелий – азот, гелий – метан, показал, что и для других систем с инертными газами и компонентами воздуха появление азеотропии маловероятно.
- Отображение точных моделей термодинамических свойств чистых компонентов на простые трехпараметрические кубические уравнения состояния позволило впервые осуществить надежный прогноз термодинамического поведения неоно-гелиевой и криптон – ксеноновой смесей в многокомпонентных системах Ne – He – N_2 и O_2 – N_2 – CH_4 – Kr – Xe в широком интервале температур и давлений.

Литература

1. van Konynenburg P.H., Scott R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 298, 495-540, 1980.
2. Varchenko A. N. Evolution of convex hulls and phase transition in thermodynamics, *J. Sov. Math.* **52**(4):3305–3325, 1990.
3. Aicardi F., Valentin P. and Ferrand E.. On the classification of generic phenomena in one-parameter families of thermodynamic binary mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **4**, 884–895, 2002.
4. McCarty, R.D. and Arp, V.D., "A New Wide Range Equation of State for Helium," *Adv. Cryog. Eng.,* 35:1465-1475, 1990
5. Katti, R.S., Jacobsen, R.T, Stewart, R.B., and Jahangiri, M., "Thermodynamic Properties for Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 MPa," *Adv. Cryog. Eng.,* 31:1189-1197, 1986.
6. Lemmon, E.W. and Span, R., "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," J. *Chem. Eng. Data,* 51:785-850, 2006.
7. Lemmon, E.W., Huber M.L., et al., NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP. Version 8.0, Gaithersburg, Maryland, 2007.
8. Soave G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci*. *27*, 1197-1203 (1972).
9. Sadus R., Wang J. Phase behaviour of binary mixtures: a global phase diagram solely in terms of pure component properties, *Fluid Phase Equilibria 214*, 67-78, 2003.
10. Artemenko S. , Mazur V., Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures // *International Journal of Refrigeration*. Vol. 30(5). – p.831-839**,** 2007
11. Kolafa, J. Azeotropic phenomena in the global phase diagram of the Redlich-Kwong equation of state. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 1, 5665 – 5670, 1999.

12. Deiters U.K., Pegg J.L., Systematic investigation of the phase behavior of binary fluid mixtures. I. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state, *J. Chem. Phys*. *90*, 6632 – 6641, 1989.
13. Peng, DY, and Robinson, DB. *A New Two-Constant* Equation of State.// *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. v.* 15. , 59—64, 1976.
14. Michelsen L., Mollerup J. Thermodynamic Models, Fundamentals and Computational Aspects. – Lyngby (Denmark): Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark, — 2002.
15. Patel K., Sunol A. *Computers and Chemical Engineering*, doi:10.1016/j.compchemeng..03.004. 2009
16. M. Cismondi , M. L. Michelsen. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures *J. of Supercritical Fluids*. 39, p.287, 2007.
17. A. van Pelt. Critical phenomena in binary fluid mixtures: classification of phase equilibria with the simplified perturbed hard chain theory, Ph.D.Thesis, Technische Universiteit Delft, The Netherlands, 1992.
18. Streett, W. B. Gas-Liquid and Fluid-Fluid Phase Separation in the System Helium-Nitrogen near the Critical Temperature of Nitrogen. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser*., **63**, 37-42. 1967
19. Streett, W. B. Gas-Liquid and Fluid-Fluid Phase Separation in the System Helium + Argon at High Pressure. *Trans. Faraday Soc*., **65**, 696-702,1969.
20. Streett, W. B. Phase Equilibria in Molecular Hydrogen-Helium Mixtures at High Pressures. *Astrophys. J.*, **186**, 1107-1125 (1973). Streett, W. B. and Erickson, A. L. Phase Equilibria in Gas Mixtures at High Pressures: Implications for Planetary Structures. *Phys. Earth Planet. Interiors*, **5**, 357-366, 1972.
21. Streett, W. B. and Erickson, A. L. and Hill, J. L. E. Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: The He- 4 CH System. *Phys. Earth Planet. Interiors*, **6**, 69-77, 1972
22. Streett, W. B. and Hill, J. L. E. Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: The Helium + Argon System. *Trans. Faraday Soc*., **67,** 622-630, 1971.
23. Streett, W. B. and Hill, J. L. E. Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: The Helium -Nitrogen System. *J. Chem. Phys*., **52**, 1402-1406, 1976.
24. Streett, W. B., Sonntag, R. E. and Van Wylen, G. J. Liquid-Vapour Equilibrium in the System Normal Hydrogen-Helium. *J. Chem. Phys*., **40**, 1390-1395, 1964.
25. Heck, C. K. and Barrick, P. L. Liquid-Vapour Equilibria of the Neon-Helium System. *Adv. Cryogenic Eng*., **12**, 714-718, 1967.
26. De Swaan Arons, J. and Diepen, G. A. M. Gas-Gas Equilibria. *J. Chem. Phys*., **44**, 2322-2300, 1966.
27. Kidnay A.J. ,. Miller R.C, Hiza M. J. Solid-Vapor and Liquid-Vapor Phase Equilibria for the Helium-Krypton System. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 10 (3), pp 459–465,1971.
28. Tsiklis D S et al. Phase equilibria between immiscible gaseous phases *Russ. Chem. Rev.* **36,** 351-361, 1967
29. Trappeniers, N. J.; Schouten, J. A. Gas-gas equilibrium in the system neon-krypton *Physics Letters A* Volume 27, Issue 6, 12 August, Pages 340-341, 1968.
30. Trappeniers, N. J.; Schouten, J. A. Vapour-liquid and gas-gas equilibria in simple systems III. The system neon-krypton. *Physica*, 73, Issue 3, 546-555, 1969.
31. van den Bergh L.C., Schouten J.A. and Trappeniers N.J.. Phase equilibria in the system Ne-Xe at high pressures: I. Gas-gas equilibrium and the critical line up to 20 kbar. *Physica A:* Statistical Mechanics and its Applications Vol. 132, Issues 2-3, Pages 537-548, 1985.
32. Mastera S.-GJ., Thesis TH A ACHEM, 1976.

УДК 536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Волков Д. П., Успенская М. В.

Санкт - Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
Россия, Санкт - Петербург

Широкое использование уретановых эластомеров в машино- и приборостроении для получения конструкционных изделий требует введения в исходные матрицы наполнителей, существенно повышающих их эксплуатационные и технологические свойства [1].

Стеклянные микрошарики (СМШ) являются хорошо изученным и широко применяемым материалом в качестве наполнителей различных литьевых полимерных композиций, например, для гашения вибрации, повышения ударопрочности, жесткости, износостойкости, огнестойкости.

Состав изоцианатсодержащих олигомеров был идентичен составу промышленно выпускаемых продуктов марки СКУ-ПФЛ-100. В качестве наполнителя использовали стеклянные микрошарики натрий-боросиликатной природы с дисперсностью ≤ 100 мкм. Массовая доля (концентрация) микрошариков составляла 0, 5, 20 и 60% .

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование теплопроводности композиций на основе полиуретанов (ПУ) со стеклянными микрошариками в зависимости от температуры и концентрации СМШ.

Экспериментальное исследование теплопроводности композиций проводилось на измерителе теплопроводности ИТ-λ-400 в диапазоне температур 50÷150 °С. Измеритель предназначен для исследования температурной зависимости теплопроводности в режиме монотонного нагрева (метод динамического калориметра) [2]. Образцы изготавливались в виде дисков диаметром 15 мм и высотой ~ 2 мм. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Для расчета теплофизических свойств известных наполненных полимеров (компаундов) и разработки новых компаундов с заданными теплофизическими свойствами необходимо знание зависимости между эффективной теплопроводностью наполненной композиции, свойствами компонентов и их концентрацией. Эта зависимость может быть получена теоретически на основании анализа процесса переноса тепла в компаундах, если последние представить в виде гетерогенной системы с определенной структурой.

Обычно структура компаунда и его свойства изучаются на модели с не контактирующими вкраплениями [3] или на модели зернистой системы с постоянно контактирующими частицами (цепочечная структура) [4].

В реальных компаундах характер структуры меняется от концентрации наполнителя. При малых концентрациях вероятность контакта между частицами мала, с ростом концентрации она монотонно увеличивается, образуя в пределе непрерывные пространственные цепочки. Такую систему можно описать двухслойной моделью с ограниченно хаотическим распределением компонентов [5].

Будем считать (для упрощения) все частицы наполнителя шарами одного диаметра. Если вокруг сферы (частицы) описать тело, например куб и считать куб заполненным веществом с некоторой эффективной теплопроводностью λ_K, то можно рассматривать процесс переноса тепла на двухкомпонентной модели, состоящей из плотно вложенных (без пустот) двух типов кубов: кубов с теплопроводностью материала связующего компонента λ_2 и кубов с теплопроводностью λ_K (рис.1а). Теплопроводность такого элемента может

быть рассчитана с помощью приема адиабатического дробления. Опуская вывод расчетной формулы, запишем выражение для λ_K:

$$\lambda_K = \lambda_2 \left[0{,}215 + \frac{1{,}57}{1-\nu} \cdot \left(\frac{1}{1-\nu} \cdot ln\frac{1}{\nu} - 1 \right) \right], \qquad (1)$$

где $\nu = \lambda_2 / \lambda_1$; λ_2 – теплопроводность связующего компонента (полимера); λ_1 – теплопроводность зерен наполнителя.

Теплопроводность компаунда, как гетерогенной системы, определяется выражением:

$$\lambda = \lambda_K (m_1')^2 + 4 \cdot m_1' \cdot m_2' \cdot \frac{\lambda_K \cdot \lambda_2}{\lambda_K + \lambda_2} + \lambda_2 \cdot (m_2')^2 \qquad (2)$$

где λ_K – теплопроводность элемента (куб из связующего, описанный вокруг сферической частицы); λ_2 – теплопроводность связующего компонента; m_2' – объемная концентрация связующего, не вошедшего в кубы; m_1' - объемная концентрация кубов, связанная с объемной концентрацией наполнителя (частиц) m_1 зависимостью:

$$m_1' = \frac{m_1}{1-0{,}476} \approx 1{,}91 m_1 \ , \quad m_2' = 1 - m_1' \qquad (3)$$

Нами принята объемная концентрация полимера внутри куба, равная $m_2 \approx 0{,}476$. Такая модель позволяет рассчитать свойства компаунда с наполнителем, занимающим до 52,4% объема всего компаунда (практически предельно возможное значение объемной концентрации наполнителя).

Любая наполненная пластическая масса состоит из трех компонентов: наполнитель – межфазный слой (МФС) – связующее (полимер). В состав МФС входят: адсорбционный слой полимера, поверхностный слой наполнителя, изменившийся под действием полимера, продукт возможного химического взаимодействия наполнителя и полимера [6]. Толщина МФС в основном определяется толщиной адсорбционного слоя. Плотность полимерной части (МФС + связующее) возрастает [7] (уменьшается [8]) с увеличением доли наполнителя. В работах [7,8] показано, что плотность МФС отличается от плотности полимерной части без наполнителя примерно на 10 – 15 %. Если предположить, в грубом приближении, что теплопроводность МФС изменяется прямо пропорционально плотности, то для исходной теплопроводности полимера λ_2 = 0,2 Вт/(м·К) теплопроводность МФС будет составлять $\lambda_{МФС}$ = 0,23 Вт/(м·К) (при увеличении плотности на 15%), что не приведет к сколько-нибудь заметному изменению эффективной теплопроводности полимерной композиции. Поэтому в наших расчетах будем принимать теплопроводность МФС равной теплопроводности полимера λ_2.

Обращает на себя внимание тот факт, что даже существенное изменение теплопроводности наполнителя (в десятки раз) при одной и той же его концентрации незначительно изменяет теплопроводность композиции.

Последнее можно объяснить тем, что пространственные структуры в суспензиях образуются вандерваальсовыми силами сцепления, связывающими частицы через тонкие остаточные прослойки жидкой среды, в частности, полимера. Тогда наполненные полимеры можно рассматривать как систему, состоящую из частиц твердого тела с тонкими полимерными прослойками на поверхности (рис.1б) [8].

Выражение (1) для расчета λ_K в этом случае примет вид:

$$\lambda_K = \lambda_2 \left[0{,}215 \frac{1+9{,}33h}{1+3h} + \frac{1{,}57}{(1+2h)(1-\nu)} \cdot \left(\frac{1+h}{1-\nu} \cdot ln \frac{1+h}{h+\nu} - 1 \right) \right] \quad (4)$$

где $h = \bar{h} / r$ - относительная толщина полимерной прослойки; $\bar{h}$ - толщина полимерной прослойки; r - средний радиус частиц наполнителя. При h =0 уравнение (4) принимает вид (1). Теплопроводность компаунда, как гетерогенной системы, определяется выражением (2).

Объемная концентрация кубов m'_1 в выражении (2) будет связана с концентрацией наполнителя m_1 зависимостью:

$$m'_1 = \frac{1+3h}{1-0{,}476} m_1 = 1{,}91(1+3h)m_1 . \quad (5)$$

По формуле (4) можно рассчитать теплопроводность компаундов при различной дисперсности наполнителя. При больших размерах частиц наполнителя, т.е. при $r / \bar{h} > 1000$ и небольшом отличии в теплопроводности компонентов ($\lambda_1/\lambda_2<100$) целесообразно пользоваться при расчете теплопроводности формулами (1) – (3).

Расчеты коэффициента теплопроводности на данной модели по приведенным формулам проводились на полиуретановых олигомерах марок СКУ ПФЛ-100, СКУ ППЛ-65 и СКУ-7Л. В качестве наполнителей использовались стеклянные микрошарики с дисперсностью ≤ 100 мкм. Массовая концентрация наполнителей изменялась в пределах 5…60 %. В табл. 1 дано сопоставление расчетных и экспериментальных значений теплопроводности наполненных полимеров. Из таблицы видно, что при увеличении температуры наблюдается увеличении теплопроводности независимо от состава композиций. Повышение концентрации более теплопроводного наполнителя в составе полимерной матрицы приводит к росту теплопроводности композиции. Результаты расчета показывают хорошее качественное и количественное совпадение с экспериментальными данными. Относительная погрешность не превышает 9 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов/ *Р.П.Редмен*; Пер. с англ./ Под ред. Ф.А.Шутова. - М.:Химия. 1982. 41 с.
2. Теплофизические измерения и приборы/ *Е.С.Платунов, С.Е.Буравой, В.В.Курепин, Г.С.Петров*/ Под общ. ред. Е.С.Платунова. –Л.: Машиностроение. 1986. 256 с.
3. *Оделевский В.И.* Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем.// ЖТФ, 1951.т.21, вып.6, с.667-685.
4. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
5. *Заричняк Ю.П., Лисненко Т.А.* Исследование теплофизических свойств двойных твердых растворов титана, циркония и гафния.// Изв.ВУЗов: Приборостроение. 1976. т.19, № 5, с.117-123.
6. *Сагалаев Г.В., Симонов-Емельянов И.Д.* Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах.// Пластические массы. 1973. № 2, с. 48-52.
7. *Тростянская Е.Б.* Отверждение наполненных пластмасс.// В кн.: Изделия из пластмасс с заданными свойствами. М.: МД НТП, 1972, с.18-26.

8. *Рафиков М.Н.,Гузеев В.В., Малышева Г.П.* Об оценке толщины полимерного слоя, адсорбированного наполнителем.// Высокомолекулярные соединения. 1971. т.13(А), № 11, с.2625-2626.

9. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.

Таблица 1.

ТЕМПЕ-РАТУРА t,°C	Теплопроводность, Вт/(м.К)											
	СКУПФЛ-100, 5% СМШ		СКУПФЛ-100, 20% СМШ		СКУПФЛ-100, 60% СМШ		СКУППЛ-65, 60% СМШ		СКУ-7Л, 10% СМШ		СКУ-7Л, 60% СМШ	
	λрас	λэкс	λрас	λэкс	λрас	λэкс	λрас	λэкс	λрас	λэкс	λрас	λэкс
50	0,146	0,143	0,170	0,161	0,279	0,277	0,232	0,234	0,158	0,160	0,317	0,310
75	0,152	0,150	0,176	0,169	0,291	0,282	0,243	0,250	0,165	0,169	0,336	0,320
100	0,157	0,159	0,183	0,180	0,307	0,297	0,255	0,265	0,172	0,179	0,357	0,331
125	0,161	0,168	0,189	0,188	0,328	0,315	0,272	0,285	0,177	0,190	0,380	0,353
150	0,167	0,176	0,196	0,201	0,343	0,327	0,281	0,310	0,183	0,200	0,392	0,366

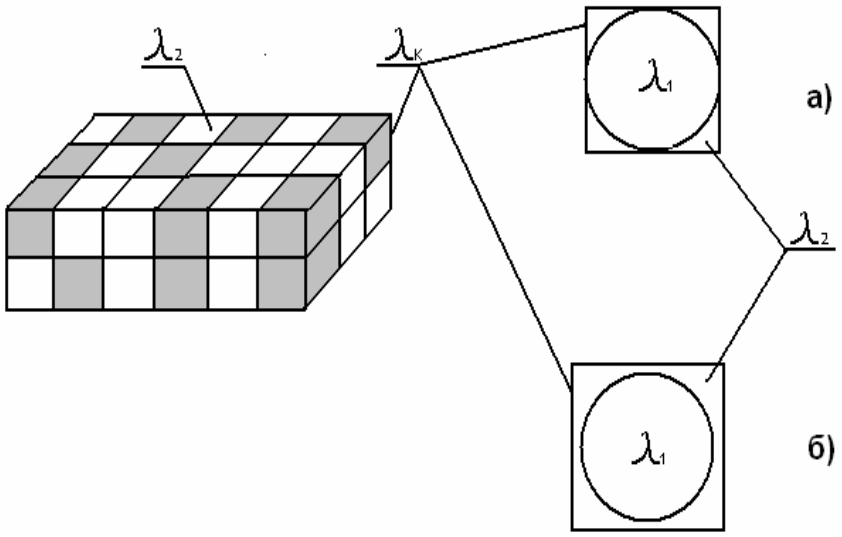


Рис. 1. Модель с хаотическим распределением компонентов в форме кубов.

УДК 536

ПАРЕТО-ОПТИМАЛЬНЫЙ ВЫБОР РАБОЧИХ ТЕЛ В ЭНЕРГОТРАНСФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Артеменко С. В. [1], **Мазур В. А.** [1], **Устюжанин Е. Е.** [2]
[1] Одесская государственная академия холода, Украина, г. Одесса
[2] Московский энергетический институт, Россия, г. Москва

Выбор рабочих сред с заранее заданной комбинацией таких свойств как минимальный парниковый эффект, низкая пожаробезопасность, нетоксичность, высокая термодинамическая эффективность, хорошие эксплуатационные характеристики и ряд других является одним из самых важных шагов при проектировании энерготрансформационных систем (ЭТС, тепловые насосы, холодильные машины, бинарные геотермальные электростанции и пр.). Проблема выбора рабочих сред стала наиболее острой в связи с развитием современных технологий, которые построены на концепции устойчивого развития, сочетающей баланс между высокими энергетическими критериями (КПД цикла ЭТС, удельная мощность ЭТС и др.) и экологической безопасностью проектируемых систем (низкий парниковый эффект *GWP* и др.).

Очевидно, что в настоящее время не существует рабочих сред, удовлетворяющих всем желаемым требованиям и не имеющих побочных свойств. Тем не менее, на основе современного многокритериального подхода к принятию решений удается сформулировать алгоритмы поиска “tailored”, т.е. «подогнанных под фигуру» рабочих сред, обладающих желаемым набором свойств.

Цель данной работы – применить методы принятия решения в условиях неопределенности для поиска компромисса между энергетическими, экономическими и экологическими показателями при выборе рабочих тел в ЭТС. Задача оптимизации рассмотрена как проблема нечеткого нелинейного программирования, в котором локальные критерии (1 - энергетические критерии (термодинамический КПД, эксергетический КПД и др.), 2 - общая стоимость продукта, 3 - экологические ограничения, *GWP* и др.) представлены нечеткими множествами. Нахождение области компромисса или области Парето, где значение термодинамического критерия не может быть улучшено (например, увеличение КПД) без ухудшения значения экономического (и/или экологического) критерия (увеличение *GWP*), рассматривается как первый шаг стратегии оптимизации. Для принятия окончательного решения использована модель Беллмана - Заде как пересечение всех нечетких критериев и ограничений.

Задача компромиссного выбора рабочей среды с заранее заданным комплексом свойств математически формулируется как многокритериальная задача математического программирования: найти

$$Opt\ K\ [K_1(X), K_2(X), \ldots, Kn(X)], \qquad (1)$$

где $K_i(X) = ||P_i, M_i(X)||$ – “расстояние” между заранее задаваемым свойством системы P_i и его моделью M_i.

Например, для термодинамического критерия K_{th} значение P_j соответствует теоретическому максимуму эффективности целевой функции - *COP* или КПД цикла Карно.

В работе предложена следующая последовательность принятия решения: 1) Определение области оптимальности по Парето (или области компромисса) - X_P , в которой достигается согласованное решение конфликта между критериями с противоположными интересами; 2) Представление критериев и ограничений в форме нечетких множеств для отображения неструктурированных ситуаций (т.н. процедура «размывания» критериев); 3) Неформальный выбор схемы свертки для перехода от векторного критерия $K\ [K_1(X),$

$K_2(X)$ ... $K_n(X)]$ к скалярной комбинации $K_1(X)$, $K_2(X)$, ... , $K_n(X)$; 4) Оценка окончательного вектора $X_{opt} \in X_P$, минимизирующего нечеткие источники неопределенности.

В области Парето не существует единственного оптимального решения, скорее это множество альтернативных решений. Оптимальность по Парето рассматривается как инструмент для получения альтернатив, из которых разработчик может выбрать окончательное решение. Определение области Парето проводили при помощи алгоритма нормальных границ. Примеры разрабатываемого подхода иллюстрируются при поиске хладагентов с низким потенциалом глобального потепления.

УДК 666.3:549.642.41

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТОЙ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Айтимбетова А.Н., Каныгина О.Н.

Кыргызско-Российский Славянский университет
Бишкек, Кыргызстан

Исследовались теплофизические свойства пористой волластонитовой керамики с различными наполнителями (шамотом, кварцевым песком или кварцевым стеклом). Экспериментальное определение теплоемкости показывает ее независимость от пористости и плотности. Влияние строения кремнезема прослеживается при введении 30% наполнителя, при этом зависимости теплоемкостей для кварцевого песка и кварцевого стекла симбатны и разделены на 50 – 100 Дж/(кг·К). Так как химический состав и прочность связи $\equiv Si-O-Si\equiv$ у образцов одни и те же, то разница в теплоемкостях объясняется повышенной степенью дефектности неупорядоченной кремнекислородной сетки стекла по сравнению с кварцевым песком [1]. При минимальном содержании кварцевого стекла (10%) наблюдается противоположное кварцевому песку снижение теплоемкости на 20 – 25% при обеих температурах спекания, что объясняется отсутствием кристаллического кремнезема и увеличением содержания стеклофазы. При введении кварцевого песка основной фазой в образцах волластонитовой керамики является α-кварц, поэтому продолжительный обжиг сопровождается рекристаллизацией кварца и снижением теплоемкости. Полученные результаты позволяют заключить, что теплоемкость, независящая от пористости и плотности, чувствительна к фазовым превращениям и содержанию стеклофазы.

Метод теоретического моделирования теплопроводности гетерогенных систем [2] позволяет рассчитать эффективную теплопроводность для реальных условий. Волластонитовая керамика представляет собой материал с сообщающимися порами, (закрытая пористость керамики не превышает 3-5%), и для расчета эффективной теплопроводности $\lambda_{эфф}$ применяется уравнение для теплопроводности двухкомпонентной дисперсной системы с сообщающимися порами.

Использованная модель позволяет получить температурную зависимость расчетных коэффициентов эффективной теплопроводности для образцов пористой волластонитовой керамики с различными наполнителями. Кварцевое стекло, имеющее малую величину свободного пробега фононов и вследствие этого низкую теплопроводность, снижает коэффициент теплопроводности пористой волластонитовой керамики. Скорость роста эффективной теплопроводности составляет для кварцевого песка $8\cdot10^{-4}\ Вт/(м\cdot К)$, для кварцевого стекла – $2{,}5\cdot10^{-4}\ Вт/(м\cdot К)$, для шамота – $2\cdot10^{-4}\ Вт/(м\cdot К)$. Максимальными теплоизолирующими характеристиками обладает волластонитовая керамика с шамотом.

Теоретическое моделирование пористых систем и описание процесса теплопереноса методом элементарной ячейки позволяет установить температурную зависимость эффективной теплопроводности пористой волластонитовой керамики.

Литература

1. *Щипалов Ю.К.* Энергия стекловидной сетки аморфного кремнезема// Стекло и керамика. – 2002. – №2. – С. 7 – 10.
2. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.

УДК 669.126:536.2

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СПЛАВОВ Ni-V

Горбатов В.И., Полев В.Ф., Старцева М.И., Коршунов И.Г.

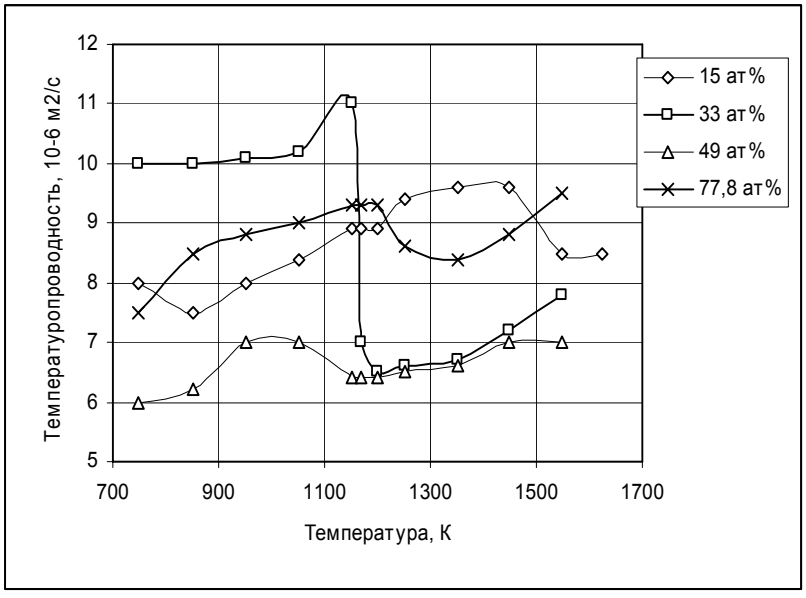
Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия.

В данной работе приводятся результаты измерения температурно-концентрационных зависимостей температуропроводности сплавов системы Ni-V от 800К до температуры их плавления.

Измерения проводились динамическим методом плоских температурных волн при темпах нагрева до 10 К/с с погрешностью не более 2%. Использовалась полностью автоматизированная установка, в которой нагрев образцов и создание в них температурных волн осуществляется в вакуумной камере модулированным потоком электронов.

Для преобразования управляющих сигналов с ПК и аналоговых сигналов, поступающих от электрических датчиков (термопары, фотоприемного устройства, напряжение между катодом и образцом и ток через образец), применяется 14 битный АЦП/ЦАП российской фирмы L-CARD E14-440, выполненный на базе современного цифрового сигнального процессора ADSP-218M фирмы Analog Devises Inc. Данное устройство сертифицировано и внесено в Госреестр средств измерения. Управление блоком осуществляется программно путем подачи на вход высоковольтного блока синусоидального напряжения заданной частоты и линейно-нарастающего напряжения. Синхронизация управляющих и информационных сигналов происходит при переходе синусоидального напряжения через ноль. Все поступающие в ПК данные сразу же записываются на жесткий диск. Для анализа результатов измерений и их последующей обработки разработано оригинальное ПО, позволяющее просматривать всю полученную информацию в графическом виде.

С помощью указанного измерительного комплекса определена температуропроводность четырех образцов сплава Ni-V с содержанием ванадия 15ат.%, 33ат.%, 49ат.% и 77,8ат.%. Исследуемые образцы представляли собой диски диаметром 12 мм, толщиной 0,9-0,4 мм. Частоты модуляции лежали в интервале от 8 до 60 Гц. Результаты измерений представлены на графике.



Для образца с содержанием ванадия 33ат.% обнаружено, что при температуре 1150К образовавшаяся высоко-температурная δ-фаза закаляется при быстром охлаждении. В связи с чем при повторном нагреве значения температуропро-водности уменьшаются с $10 \cdot 10^{-6}$ до $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Отжиг при температуре ниже фазового перехода (1100К) восстанавливает прежнюю низкотемпературную фазу.

УДК 664.037.8.1

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕТРАДИЦИОННОГО ВИДА МЯСА В ЦИКЛЕ «ОХЛАЖДЕНИЕ-ЗАМОРАЖИВАНИЕ-РАЗМОРАЖИВАНИЕ»

Домбровский Е. А., Тамбулатова Е. В., Бараненко Д. А., Бройко Ю. В.

Санкт-Петербургский университет низкотемпературных и пищевых Технологий
Санкт-Петербург, Россия

Тепловые расчеты процессов холодильной технологии пищевых продуктов могут быть выполнены только в том случае, если известны теплофизические характеристики (ТФХ) этих продуктов. Наиболее важными ТФХ пищевых продуктов являются удельная энтальпия I, удельная теплоемкость С, коэффициент теплопроводности λ и коэффициент температуропроводности *a*.

Цель работы – определить теплофизические характеристики нетрадиционных видов мяса и провести сравнительный анализ значений ТФХ для различных видов мяса в зависимости от их химического состава и структуры.

Объектом исследования выбрано мясо дикого кабана.

ТФХ определялись методом, разработанным на кафедре физики СПбГУНиПТ [1]. Метод предназначается для исследования температурных зависимостей энтальпии, теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности пищевых продуктов и в условиях их замораживания и размораживания. Для измерений используются цилиндрические образцы, в которых формируется радиальное температурное поле. Аналитическую основу метода составляют закономерности монотонного охлаждения разогрева образца в условиях внешнего теплового воздействия. К достоинствам метода можно отнести его комплексность, простоту реализации и пригодность для исследования в зоне фазовых превращений.

Исследованы изменения ТФХ в процессе охлаждения, замораживания мяса при температурах -24°С - -45°С до температуры в центре образца -18°С. По полученным данным были построены графики зависимости ТФХ от температуры, на которых четко просматриваются все особенности процесса замораживания и размораживания мяса.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости изменения температуры при замораживании и размораживании фарша дикого кабана соответственно. Как следует из полученных данных, время замораживания при температуре -45°С в 2 раза меньше, чем при температуре -24°С. Криоскопичекая температура для исследуемого образца мяса составила -1,4°С.

На рис.3 показана зависимость изменения эффективной удельной теплоемкости фарша дикого кабана от температуры.

Сравнительный анализ литературных данных отечественных и зарубежных исследователей по ТФХ различных видов мяса показал, что по теплоемкости различия незначительные, и, как известно, эта характеристика зависит от количества влаги в мясном сырье. Однако, различные виды мяса отличаются не только количеством воды, но и массовой долей белков и их фракций, жиров, соединительной ткани, а также структурой.

Для образцов мяса дикого кабана, имеющего влажность 73,9 %, влагоудерживающую способность 89,5 %, pH=6,12, белков 18,24 % получены эмпирические уравнения, характеризующие зависимость теплоемкости от температуры:

$$C_1=3{,}56+1.11\text{x}10^{-4}t \quad (5<t<20°C)$$
$$C_2=2{,}95+2{,}53\text{x}10^{-3}t \quad (-30<t<-10°C)$$

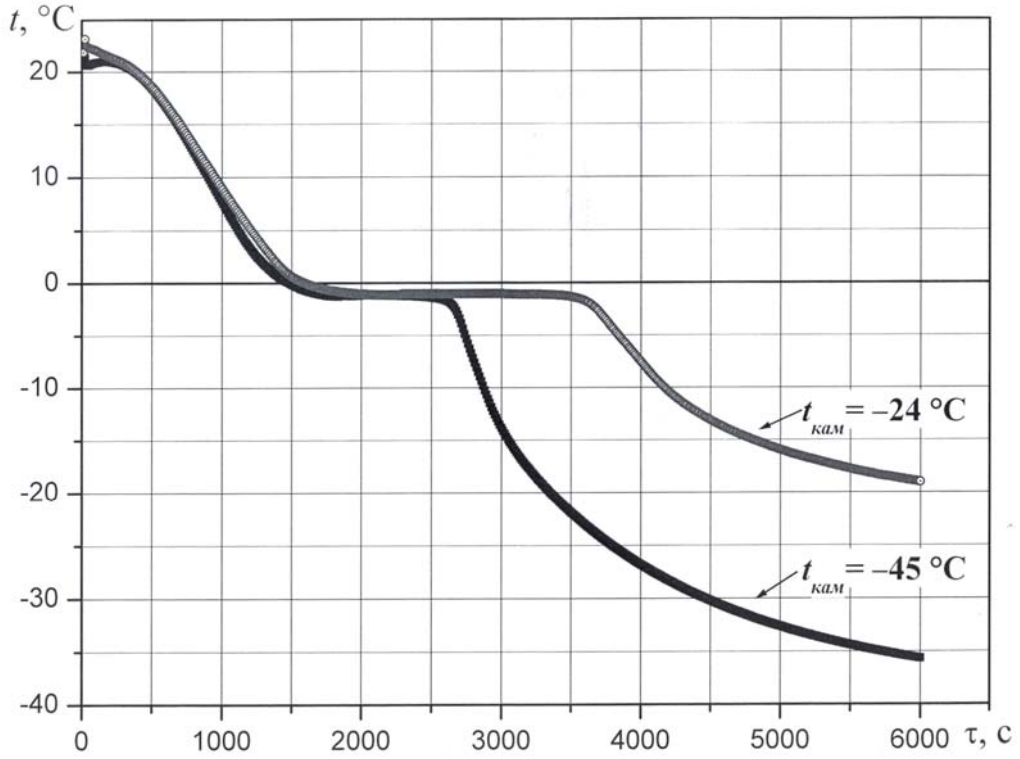


Рис. 1 – Изменение температуры мяса в цикле «охлаждение-замораживание».

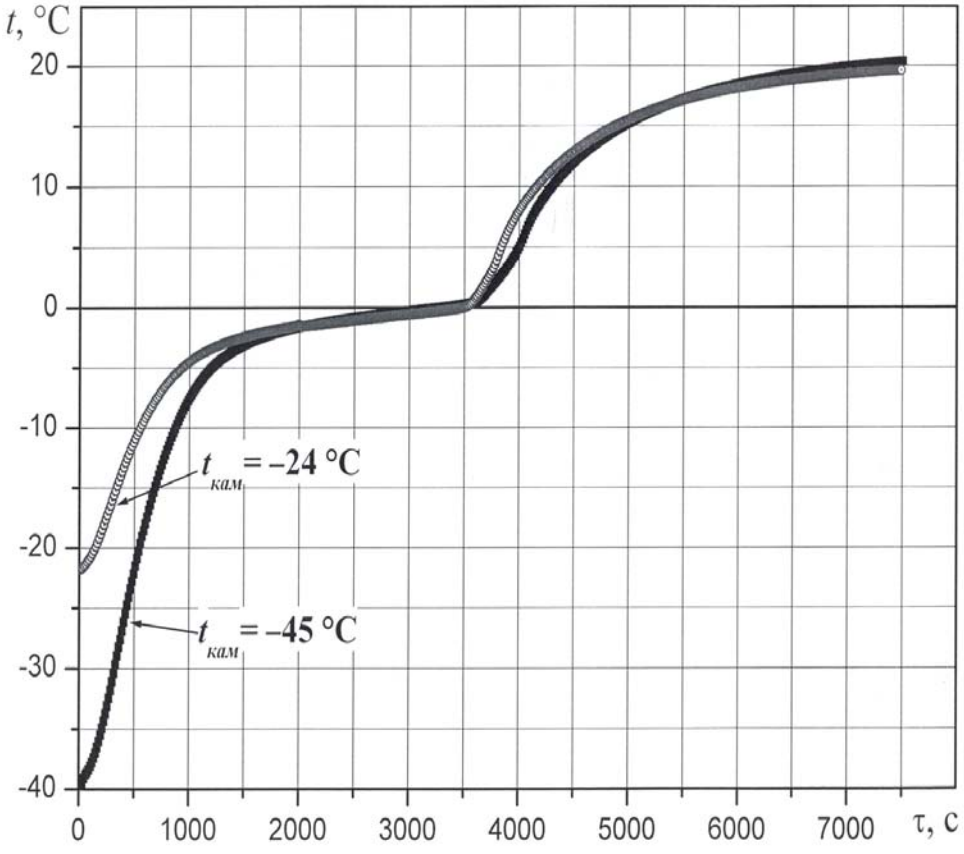


Рис.2 – Изменение температуры мяса при размораживании.

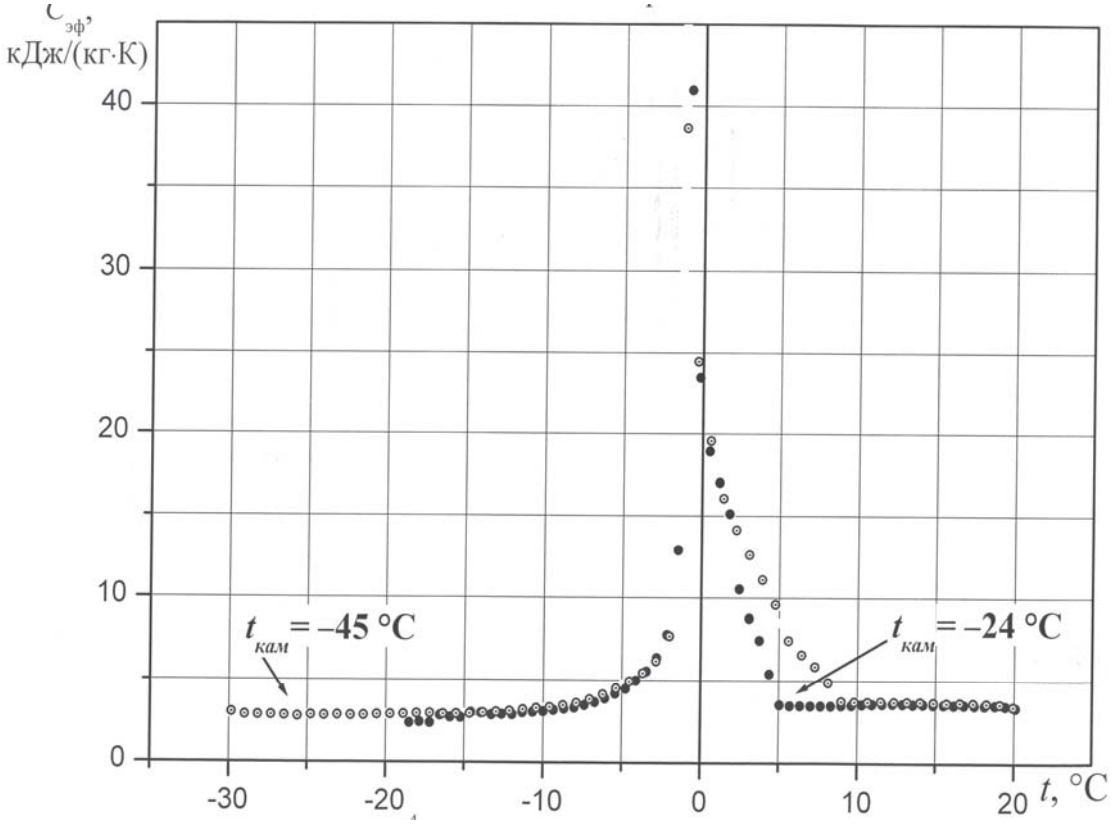


Рис.3 – Зависимость эффективной теплоемкости от температуры.

Как видно из рис. 3 изменение теплоемкости фарша дикого кабана при температурах -24°С, -45°С имеет одинаковый характер. Пику удельной теплоемкости соответствует криоскопическая температура равная -1,2°С.

Анализ графиков 4 и 5 показывает, при понижении температуры замораживания от -24 до -45°С разница в удельной энтальпии не превышает 50 кДж/кг.

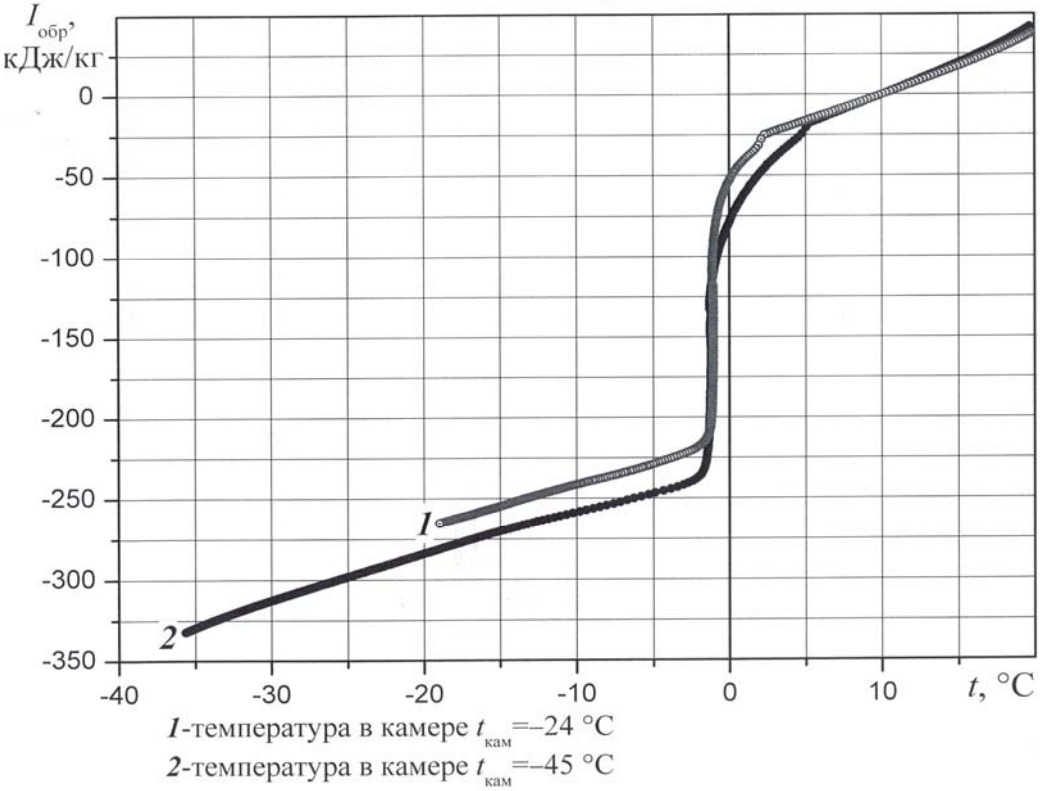


Рис.4 – Зависимость удельной энтальпии мяса от температуры в цикле «охлаждение-замораживание».

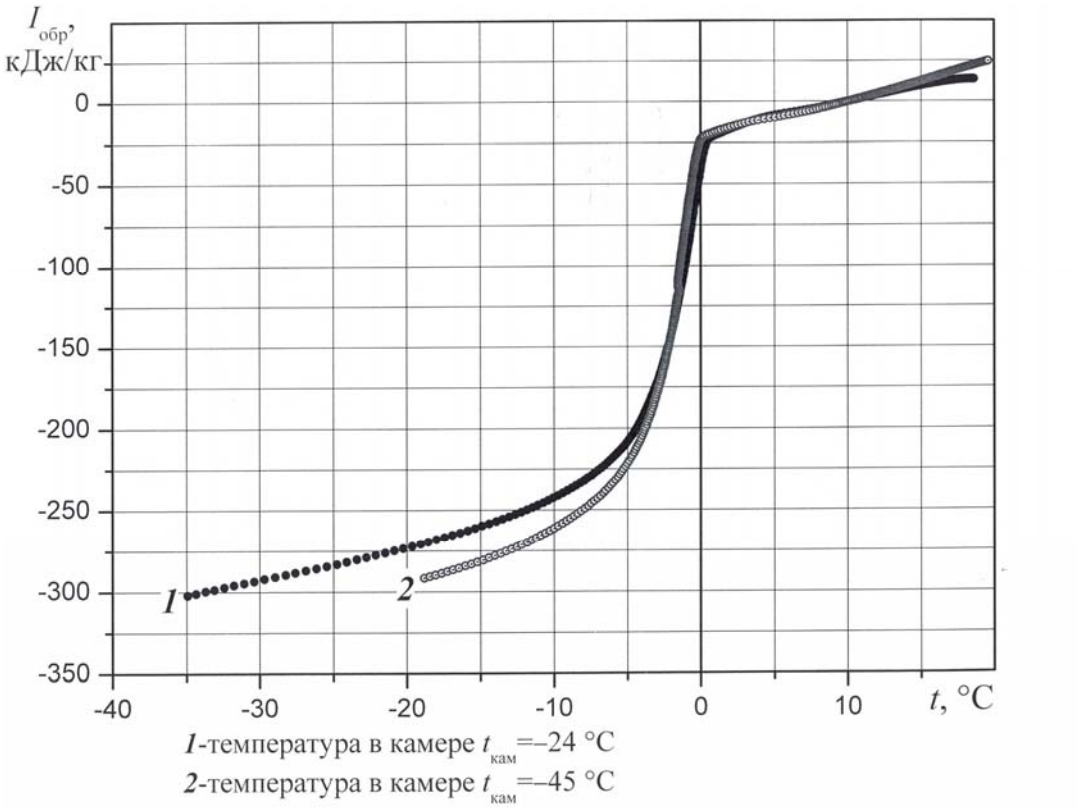


Рис. 4 – Зависимость удельной энтальпии мяса от температуры при размораживании.

Таким образом, при определении ТФХ необходимо учитывать химический состав и структурные особенности мышечной ткани отдельных видов мяса, что позволит получить более точные их значения, рассчитать расход холода, подобрать холодильное оборудование и снизить энергозатраты.

Список литературы:

1. Метод определения теплофизических свойств влагосодержащих материалов в условиях «замораживания-размораживания». Платунов Е.Ф., Баранов И.В., Гуслиева Е.В.//Известия СПбГУНиПТ №4, 2008. - с.7-10.
2. Meat, meat products and semiproducts.//Ministry of Agriculture of the Czech republic. Food research institute.Prague,1997.

УДК 666.6:532.133

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Магомадов А.С., Магомадов О.А.

Кубанский государственный технологический университет
г. Краснодар, Россия

Раннее нами были выполнены экспериментальные исследования природных углеводородов в области температуры от -40 до 200 °С и давлении до 60 МПа [1]. При этом для фракций газовых конденсатов на политермах вязкости были отмечены изломы. Причём, чем больше абсолютная величина вязкости фракций, тем сильнее эти изломы проявлялись. Подобные перегибы политермы вязкости в координатах $ln(\eta) - 1/T$ наблюдаются также у фракций нефтей и индивидуальных углеводородов.

Для объяснения указанного явления было использовано представление Эйринга о природе вязкого течения (метод активированного комплекса). Этот метод позволяет расчленить уравнение вязкости на энергетическую и структурную составляющие:

$$\eta = \frac{hN_A}{V}\exp(\frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R}),$$

где h - постоянная Планка; N_A - постоянная Авогадро; V - молярный объём жидкости; ΔH^* - энтальпия активации вязкого течения; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; ΔS^* - энтропия активации вязкого течения.

Анализ экспериментальных данных показал, что в области температур излома наблюдается значительное изменение величины ΔS^* энтропии активации вязкого течения. Следовательно, в этой области температур происходит более интенсивное изменение степени упорядоченности молекул жидкости, а в связи этим и структуры жидкости.

Следует также отметить, что в последние годы наметился повышенный интерес к подобным структурным переходам в жидкофазных системах [2]. В разных жидкостях структурные переходы проявляются по-разному: часто в виде особых точек и изломов на политермах различных свойств, а также перегибов, скачков и т.п. Во многих случаях существование этих перегибов удаётся подтвердить методами рентгеноструктурного анализа и нейтронографии.

Таким образом, при изучении теплофизических свойств жидкостей в широком интервале параметров состояния необходимо учитывать указанные выше их структурные изменения. Поэтому физико-математические модели свойств жидкостей до и после подобных структурных переходов должны несколько отличаться друг от друга.

Литература

1. Магомадов А.С. Исследование вязкости газовых конденсатов и их фракций при различных температурах и давлениях. Дис…канд. техн. наук: 05.14.05 – Грозный: Грозненский нефтяной ин-т, 1978. - 21 с.
2. Васин М.Г., Ладьянов В.И. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях: Часть 1. Экспериментальные данные / Вестник Удмуртского университета, 2005, №6, с. 99-116.

УДК 544.72.023:544.3.032.4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ПЛЕНОК

Мельникова Г.Б., Чижик С.А.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь

В настоящее время полимерные мембраны широко применяются в методах микро- и нанофильтрации. Исследование локальных термомеханических характеристик полимерных мембран на нано- и микроуровне методом сканирующей зондовой микроскопии позволяет контролировать изменение свойств поверхности мембран после фильтрации.

Цель работы – исследование методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и силовой спектроскопии (СС) термомеханических свойств поверхности исходных и модифицированных Ленгмюра-Бложетт (ЛБ) слоями полисульфоновых (ПС) пористых пленок.

В исследовании использовали ПС пленки толщиной до 300 мкм с размером пор 308,45 ± 22,0 нм. Поверхность ПС пленки модифицировали тонки слоем толщиной 5 нм поли-4-винилпиридина (ПВП) при поверхностном давлении 20 мН/м методом горизонтального послойного осаждения. Изучение топографии поверхности, модуля упругости, силы адгезии проводили методами АСМ и СС. Пленки нагревали с использованием термоячейки от 20 до 100^0С, расположенной на предметном столике АСМ.

В результате проведенных исследований получено, что нагревание исходных пленок вызывает уменьшение значений модуля упругости от 35 до 30,5 МПа (ошибка эксперимента в пределах 5%) уже при 40^0С. Вследствие дальнейшего нагрева ПС пленок значения модуля упругости достигают 9 МПа, а глубина внедрения зонда увеличивается от 30 до 90 нм, что свидетельствует о размягчении полимера и начальных стадиях его расплава. Однако, при данных температурах размер пор уменьшается в пределах ошибки, а значения силы адгезии и поверхностной энергии - на 6 нН и 9 мДж/м^2, соответственно. Данный эффект может быть объяснен молекулярными перегруппировками в полимерной матрице.

Осаждение слоя ПВП на полисульфоновую пленку придает поверхности гидрофильные свойства. Значения модуля упругости, размера пор модифицированных пленок не изменяются при нагревании до 60^0С. При повышении температуры до 100^0С значения модуля упругости пленок, модифицированных ПВП, плавно уменьшаются от 36,2 до 6,8 МПа. При этом глубина внедрения зонда в поверхности образца увеличивается от 45 до 140 нм. Также, в результате начальных стадий расплава полимера, размер пор уменьшается от 300 до 195 нм.

Таким образом, модифицирование поверхности полимерных ПС пленок ЛБ-слоями стабилизирует механические свойства пленки при температуре от 20 до 80^0С, а также позволяет уменьшить размер пор исходной ПС матрицы. С помощью методов сканирующей зондовой микроскопии можно оценить влияние температуры на механические характеристики полимерных пленок, а также дать рекомендации по использованию полимерных пленок при температурах выше 20^0С.

Модифицированные ЛБ-слоями ПС пленки могут применяться для формирования микрофильтрационных мембран, используемых в процессах фильтрации горячих растворов.

УДК 536.7

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЛИ-ЕДБАРА-ЕДМИСТЕРА ДЛЯ ОПИСЫВАНИЯ СВОЙСТВ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

Начев Н.И.

Технический университет
София, Болгария

Введение

Наука заставляет предприемать разумные действия по отношению к глобальному потеплению, как и к его следствие изменение климата.

В этом процесе важную ролю имеет и холодильные агенты. Как известно они играют двойную ролю – с одной стораne они озонобезопасные – имеем во виду груп HFC, но с другую - они входят в составе парников газов, и как преходные фреоны, они папали под контроля Киотского протокола.

В Болгарии нет производство холодильхых агентов HFC. Все они (в основном R134a, R404A, R407C, R410A) импортные. В составе парников газов в сторане они менше одного процента. Они имеют высокий потенциал глобального потепление, по этому сейчас в Болгарии стриктно соблюдаются выполнение Регламента (ЕО)842/2006 - Европейского парламента.

Сейчас очень часто слышни голоса, о том, что надо сконцентрировать усилия и выкладывать средства в разработку новых принципов получение холода. Но этот процес поиск ещё не имеет такое развитие и применение.

Поиск новых холодильных агентов продолжает и если это так, то продолжает процес как теоретические, так и експериментальные исследования.

В настоящей работе рассматривается применение уравнения состояние Ли-Эдбара-Эдмистера, при описывание свойств холодильных агентов R134a, R600a и R404A.

Уравнение состояния

Уравнение состояния Ли-Едбара-Едмистера (ЛЕЕ) состоится из tptx параметров – a, b и c. Для расчетов по уравнению ЛЕЕ достаточно знать значения критических свойств – температура T_c, давление P_c и фактор ацентричности „ω”

Уравнение имеет вид:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{bc}{v(v-b)(v+b)}, \tag{1}$$

где **a**, **b** и **c** константы;

Для чистых веществ константы даются зависимостями:

$$a = \left[\begin{array}{l}(0.246105 + 0.02869\omega) - (0.037472 + 0.149687\omega)T_r + \\ + (0.14406 + 0.023727\omega)T_r^{-1} + (0.04937 + 0.132433\omega)T_r^{-2}\end{array}\right]\frac{R^2T_C^2}{p_C} \tag{2}$$

$$c = \left[(0.451169 + 0.00948\omega)T_r^{-0.5} + (0.387082 + 0.078842\omega)T_r^{-2}\right]\frac{R^2T_C^2}{p_C} \tag{3}$$

$$b = (0.086313 + 0.002\omega)\frac{RT_C}{p_C} \tag{4}$$

$\omega = \frac{3\theta}{7(1-\theta)} lg\, p_c - 1$ - фактор на ацентричности: $\theta = \frac{T_s}{T_c}$

где:

T_S - нормальная температура кипение;

T_C - критичная температура;

p_c – критичное давление;

T_r – приведеная температура.

Для смесей константы даются зависимостями:

$$a = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} x_i x_j \alpha_{ij} \sqrt{a_i a_j} \quad (5)$$

Где x_i – мольные доли компоненты;

$$a_{ij} = [(0{,}246105 + 0{,}02869\,\omega_i) - (0{,}037472 + 0{,}149687\,\omega_i)T_{ri} + (0{,}16406 + 0{,}023727\,\omega_i)\frac{1}{T_{ri}} + (0{,}04937 + 0{,}132433\,\omega_i)\frac{1}{T_{ri}^2}]\frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad (6)$$

$$\alpha_{ij} = [\frac{T_{ci} + T_{cj}}{2\sqrt{T_{ci}T_{cj}}}] \quad (7)$$

$$c = \sum_{i=1}^{3}\sum_{J=1}^{3} x_i x_j \beta_{ij} \sqrt{c_i c_j} \quad (8)$$

$$c_{i(j)} = [(0{,}451169 + 0{,}00948\,\omega_i)\frac{1}{\sqrt{T_{ri}}} + (0{,}387082 + 0{,}078842\,\omega_i)\frac{1}{T_{ri}^2}]\frac{R^2 T_{ci}}{p_{ci}} \quad (9)$$

$$\beta_{ij} = [\frac{T_{ci} + T_{cj}}{2\sqrt{T_{ci}T_{cj}}}]^2 \quad (10)$$

$$b_i = (0{,}086313 + 0{,}002\,\omega_i)\frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (11)$$

где ω_i - фактор на ацентричности за компоненты i;

$$\omega_i = \frac{3}{7}\frac{\theta_i}{\theta_i - 1} \lg p_{ci} - 1 \quad (12)$$

$$\theta = \frac{T_{si}}{T_{ci}}; \qquad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (13)$$

Значения T_{ci}, p_{ci}, ω_i, T_{si}, x_i, для R404A даются в таблице 1.

Таблица 1

Холодильный агент	**T_{ci}, [K]**	**T_{si}, [K]**	**p_{ci}, [KPa]**	ω_i	**x_i**
R125(i=1)	339,4	224,6	3631	0,3322	0,35782
R143a(i=1)	346,25	225,8	3811	0,2656	0,60392
R134a(i=1)	374,21	247,0	4056	0,3334	0,03826

<u>Теплоемкость в идеально-газовом состояние</u> - $C_p^0[\frac{kJ}{kg.K}]$

Теплоемкость в идеально-газовом состоянии определена на базе структуры молекулы.

Этот подход сводится до так называемых характерных частот, которые сответствуют на определённый тип связи. Стойность темплоемкости получается при сумировании констант, которые отвечают структурные группы, включенные в холодильном агенте.

$$C_p^0 = \sum_{i=1}^{2} a_i . T_i \quad (14)$$

T – Температура [K];

В таблице 2 даются значения константы „a_i” для R143a, R125, R134a и R404A.

Константы для R404A определени как для смесей.

Таблица 2

Холодильный агент	a_{-1}	a_o	a_1	a_2
R143a	-5,40	0,272656	$2,736955.10^{-3}$	$-1,34883.10^{-6}$
R125	-32,411	0,4267013	$1,858179.10^{-3}$	$-0,992484.10^{-6}$
R134a	-10,99	0,284755	$2,356183.10^{-3}$	$-1,21269.10^{-6}$
R404A	-17,117347	0,3409188	$2,3364666.10^{-3}$	$-1,1865563.10^{-6}$

Для R600a уравнение для C_p^0 имеет вида:

$$C_p^0=-0,0239372+0,6625269.10^{-2}.T-0,317889.10^{-5}.T^2+0,4985715.10^{-9}.T^3; [\frac{kJ}{kg.K}] \quad (15)$$

Давление насыщения - P_s[KPa]

На линии насыщения зависимость давления от температуры для R404A представлена во форме (16) на базе [3].

$$P_s = \exp[a+\frac{b}{T}+c.\ln T+d.T^2] \quad (16)$$

где: a, b, c и d – константы;

T – температура, [K]

Когда имеем зеотропную смесей как R404A константы a, b, c d имеют значения отдельные для пограничной кривой жидкости (x=0 – в случае это степень сухости) и для пограничной кривой пара – (x=1) – таблица 3

Таблица 3

	x=0	**x=1**
a	55,6487	68,9227
b	$-3,62385.10^3$	$-4,06171.10^3$
c	-6,58061	-8,71773
d	$1,27711.10^{-5}$	$1,68264.10^{-5}$

Плотность кипящей жидкости

Плотности кипящей жидкостей для R404A расчитывается как смеси по уравнение:

$$\rho = \sum_{i=1}^{3} x_i \rho_{ci} \left(1 + d_{1i}.\tau_i^{0,355} + d_{2i}.\tau^{\frac{2}{3}} + d_{3i}.\tau_i + d_{4i}.\tau_i^{\frac{4}{3}}\right) \quad (17)$$

$$\tau_i = 1 - \frac{T}{T_{ci}} \quad (18)$$

где: T - Температура, [K];

T_{ci} – критичная температура, [K] - таблица 4.

x_i – молная концентрация согласно таблица 4.

ρ_{ci} - критичная плотностЬ [$\frac{kg}{m^3}$].

Стойностите константы d_{1i}, d_{2i}, d_{3i}, d_{4i} для компоненты находится в таблице 4.

Таблица 4

Холодильный агент	ρ_{ci}	d_{1i}	d_{2i}	d_{3i}	d_{4i}
R143a	434	2,284033	-0,304060	2,235519	-1,995317
R125	572	1,959463	0,847479	-0,840846	0,797769
R134a	515	1,986361	0,677576	-0,455932	0,592428

Результаты

1) Описывание свойств - R134a и R600a в области перегретых пар

Результаты применения уравнения Ли-Едбара-Едмистера показывают, что оно описывает очень хорошо и достаточно точно термодинамические однокомпонентных холодильных агентов – R134a и R600a. Полученная максимальная относительная ошибка для перегретых пар следующая:

обём - Δv =1,5%; Энтальпия - Δh=0,7%; Энтропия - Δs=0,5%;

2) Описывание свойств – R404A

а) Состояние насыщенение

Жидкость – x=0;

Относительная ошибка увеличивается при приближение к критической точке.

- для специфичного обёма - Δv ’=3%;
- для специфичная энтальпия - Δh’=3%;
- для специфичная энтропия - Δs’=3%;

Сухонасыщеная пара – x=1

Ошибка тоже увеличывается при приближение к критической точке.

- для специфичного обёма - Δv ”=2,5%;
- для специфичная энтальпия - Δh”=1,5%;
- для специфичная энтропия - Δs”=1,2%;

б) Состояние перегретых пар

Максимальная ошибка в этом состояние следующая:

обём - Δv =1,3%; Энтальпия - Δh=0,4%; Энтропия - Δs=0,2%;

Основной вывод:

Уравнение состояния Ли-Едбара-Едмистера может применяться при описании свойств альтернативных холодильных агентов и случае, когда нет необходимой и достаточной по количеству информации. Это даёт возможность прогнозировать в начале свойств и определение область исследование.

Литература

[1] Перельштейн И. И., Е. Б. Парушин – Термодинамические и теплофизические свойства рабочих веществ холодильных машин и тепловых насосов, М., 1984 г.

[2] Ред Р., Дж. Праусниц, Т. Шервуд – Свойства газов и жидкостей , Л., „Химия”,1982 г.

[3] Du Pont – Thermofdynamic Properties of SUVA HP62 Refrigerant, SI Units

[4] Mi Linden M. O. and Watanabe, K., International collaboration on thermophysical of alterrnative refrigerants, Results of IEA Annex18, 20th International Congress of Refrigeration, Sydney, Australia, September 19-24, 1999 , Inernational Institute of Refrigeration, pp 678-687

[5] Tillner – Roth R. and Baehr, H.D., An International standard formulation of thermodynamic properties of (HFC -134a) covering temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data, 23 (1994), pp657-729

[6] Gulpart J., D. Leducq, R. Balance – Natural working Fluids, 98 Oslo, Norway, 1998

[7] Hans Baehr, Stephan Kabelac – Klima-Kalte-Heizung 2/1989

[8] Mc Linden M. o. Int.J.Refrig 1990 vol13 May

УДК. 664. 112. 014

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МАРГАРИНА БУТЕРБРОДНОГО «ОСОБЫЙ» НА ЕГО ЭФФЕКТИВНУЮ ВЯЗКОСТЬ

Николаев Л. К., Денисенко А. Ф., Николаев Б. Л.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

В процессе производства маргаринов их смеси подвергаются различным видам тепловой и механической обработки.

Тепловая обработка маргариновых смесей предусматривает подогревание, охлаждение и переохлаждение. Последние две операции, т. е. охлаждение и переохлаждение смесей маргаринов осуществляется в аппаратах непрерывного действия с очищаемой теплообменной поверхностью, которые за рубежом называют вотаторами.

Сравнительно высокая частота вращения роторов вотатора – до 600 об/мин, на котором размещаются несколько рядов ножей – скребков вдоль всей длины ротора, и низкая температура хладоагента, циркулирующего в рубашке аппарата, обеспечивают довольно быстрое охлаждение и переохлаждение смеси, поступающей в вотатор, в котором маргариновая эмульсия охлаждается от температуры 40÷50 0С до 14÷17 0С.

Отмеченные специфические условия тепловой обработки смесей маргаринов в вотаторах оказывают влияние на эффективную вязкость маргаринов. В процессе производства маргаринов механическая обработка маргариновых эмульсий также осуществляется при перемешивании эмульсий мешалками в емкостях. Механическое воздействие на эмульсии, а следовательно, изменение структурно-механических свойств их, имеет место при перекачивании эмульсий насосами, в том числе при подаче эмульсий в вотатор, в процессе транспортирования их по трубопроводам, особенно в тех случаях, когда осуществляется транспортирование по трубопроводам переохлажденных эмульсий, имеющих температуру 14÷170С. Существенное разрушение структурно-механических свойств наблюдается при транспортировании переохлажденных эмульсий через дозирующие устройства.

Таким образом, на эффективную вязкость маргаринов оказывают влияние температурные и кинематические параметры. С учетом отмеченного исследовали эффективную вязкость - η маргаринов в зависимости от температуры продукта и градиента скорости - $\dot{\gamma}$.

Результаты исследований при различных температурах приведены в таблице.

$\dot{\gamma}$, $с^{-1}$	η, Па·с	$\dot{\gamma}$, $с^{-1}$	η, Па·с	$\dot{\gamma}$, $с^{-1}$	η, Па·с
10,1 ^{0}С		0,5	1760	35,0 ^{0}С	
0,167	6120	0,9	1040	0,5	85,8
0,5	2440	25,1 ^{0}С		0,9	51,2
1,0	1450	0,167	1260	40,0 ^{0}С	
20,0 ^{0}С		0,5	511	121,5	0,1205
0,167	3740	0,5	325	437,4	0,0906

Данные приведенные в таблице, подтверждают высказанное мнение – температура продукта, в особенности при фазовых изменениях его, и градиент скорости – оказывают существенное влияние на такие структурно-механические свойства, как эффективная вязкость.

УДК 664.346

О ВЛИЯНИИ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕННОГО СЫРА «НЕВСКИЙ»

Николаев Л. К., Денисенко А. Ф., Николаев Б. Л.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

К важнейшим реологическим характеристикам плавленых сыров относится их эффективная вязкость, которая на различных стадиях технологического процесса заметно изменяется, оказывая существенное влияние на гидродинамические и тепловые процессы.

На эффективную вязкость плавленых сыров влияет градиент скорости и температура продукта, особенно в тех интервалах температур, при которых происходят фазовые изменения. Значение градиента скорости в основном зависит от конструкции и частоты вращения перемешивающего устройства.

Результаты исследований о влиянии фазовых изменений на эффективную вязкость плавленого сыра «Невский» приведены в таблице. Жирность плавленого сыра «Невский» - 60%.

$\dot{\gamma}$, c^{-1}	η, Па·с	$\dot{\gamma}$, c^{-1}	η, Па·с	$\dot{\gamma}$, c^{-1}	η, Па·с
Температура сыра 25^{0}С		Температура сыра 40,1^{0}С		Температура сыра 69,9 ^{0}С	
0,167	11600	0,167	4240	О,3	490
О,3	7550	О,3	2550	0,33	446
0,33	7220	0,33	1810	0,5	318
Температура сыра 35,1^{0}С		Температура сыра 50,1^{0}С		Температура сыра 80,1^{0}С	
0,167	7100	0,167	2880	0,167	480
О,3	4150	О,3	1800	О,3	303
0,33	3830	0,33	1670	0,33	272

Анализ приведенных данных позволяет отметит, что в интервале температур от 25,0 до 50,1^{0}С эффективная вязкость - η плавленого сыра «Невский» сравнительно умеренно уменьшается при одинаковых значениях градиента скорости - $\dot{\gamma}$. При дальнейшем повышении температуры сыра до 69,9 ^{0}С происходит плавление входящих в него жиров и белков. В результате этих фазовых изменений существенно уменьшается эффективная вязкость плавленого сыра «Невский».

УДК 54.122

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АЗЕОТРОПИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ

Поляк А. С., Никитин Д. Н., Мазур В. А.

Одесская государственная академия холода
Украина, г. Одесса

В работе рассмотрена современная киберинфраструктура в области предсказания теплофизических свойств веществ как скоординированная совокупность информационных технологий и экспертных оценок, лежащих в основе создания, распространения и хранения информации и научных знаний. Одним из важных аспектов моделирования термодинамического поведения новых веществ и их смесей является поиск корреляционных соотношений между молекулярной структурой компонентов и наличием возможных азеотропных состояний.

На основе техники глобальных фазовых диаграмм получены критерии отбора азеотропных состояний для бинарных смесей, которые описываются кубическими уравнениями состояния (Пенга – Робинсона, Соава – Редлиха – Квонга и др.) :

$$Z_2 = \mp Z_1 - 0.67(1 \pm Z_1)\left(\frac{1 - Z_4}{1 \pm Z_3} - 1\right)$$

где безразмерные координаты глобальной фазовой диаграммы Z_i определяются соотношениями:

$$Z_1 = (a_{22} - a_{11})/(a_{22} + a_{11}),$$
$$Z_2 = (a_{22} - 2a_{12} + a_{11})/(a_{22} + a_{11}),$$
$$Z_3 = (b_{22} - b_{11})/(b_{22} + b_{11}),$$
$$Z_4 = (b_{22} - 2b_{12} + b_{11})/(b_{22} + b_{11}).$$

Параметры уравнений состояния a_{ii}, b_{ii}, a_{ij}, b_{ij} скоррелированны с молекулярной структурой компонентов при помощи набора дескрипторов (радиус Ван дер Ваальса, индекс Винера (W), молекулярное пространство (vdW area), момент инерции (M), каппа индекс (Kappa-1,2,3), молекулярная масса, радиус вращения (R)). В качестве примера рассмотрен класс хладагентов, включающий более 60 веществ. Для нахождения соотношения молекулярная структура – параметры уравнения состояния построены искусственные нейронные сети. Цель обучения – найти коэффициенты связей между нейронами, которые определяют способности нейронной сети к выделению скрытых зависимостей между входными и выходными величинами. В качестве передаточных функций использовали гиперболический тангенс – tansig и линейную функцию – purelin. Искусственная нейронная сеть состоит из слоя входных нейронов, слоя нейронов на выходе и одного либо нескольких скрытых слоев, которые представляют собой систему взаимодействующих искусственных нейронов. Исходные данные для параметров модели (критическая температура, критическое давление и нормальная температура кипения) введены в нейронную сеть через слой входных нейронов. После обучения сеть становится способной к прогнозированию новых данных на основе ограниченной выборки известных взаимосвязей между входными и выходными величинами. Данное соотношение имеет простую геометрическую интерпретацию в приведенных координатах Z_1 - Z_2, где пересечение прямых линий идентифицирует области наличия/отсутствия азеотропии и не требует сложных вычислений фазовых равновесий для первоначальной оценки.

УДК 536.63+664.8.037

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ЦИКЛЕ «ОХЛАЖДЕНИЕ-ЗАМОРАЖИВАНИЕ-РАЗМОРАЖИВАНИЕ»

Румянцева О. Н., Тамбулатова Е. В., Данилов П. А., Леонова С. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

Тепловые расчеты и подбор холодильного оборудования, необходимые для создания и поддержания стабильных технологических параметров при холодильной обработке и хранении пищевых продуктов, существенно зависят от точности значений теплофизических характеристик (ТФХ). В справочной литературе по ТФХ для растительных продуктов приводятся средние значения в основном в зависимости от их влажности. Однако такие ТФХ, как теплопроводность λ, температуропроводность α зависят не только от массовой доли влаги, но и от химического состава, структурных особенностей и анатомических зон растительной ткани.

Такие ТФХ как теплоемкость С, теплопроводность λ, температуропроводность α, энтальпия I значительно изменяются при понижении температуры ниже криоскопической.

Цель работы – определить ТФХ растительных продуктов в цикле «охлаждение – замораживание – размораживание».

Объектами исследования выбраны яблоки (сорт Сыстророса), сладкий перец (сорт Спирит), морковь (сорт Нандрин), которые перед замораживанием частично дегидротировали на микроволновой вакуумной установке «Муссон-2», разработанная в СПбГЭТУ и изготовленная в ООО «Ингредиент». Дегидратация проводилась при температуре 45 – 50^{o}С и давлении – 2,72 КПа.

Основываясь на экспериментальных данных различных исследователей о количестве удаляемой влаги W_d в % от начальной массы сырья при частичной дегидратации плодов и овощей, принят интервал $30 \le W_d \le 50$.

Контрольные (К) (без предварительной обработки) и опытные партии перца, моркови и яблок после охлаждения в условиях естественной конвекции были заморожены в воздушной среде при температурах −24, −35, −45 ^{o}С в монослое от начальной $t_н = 20$ ^{o}С до конечной температуры в центре образца $t_к = -18$ ^{o}С.

Значения *C*, λ, α, *I* в растительных продуктов в цикле «охлаждение – замораживание – размораживание» определяли по методу, разработанному на кафедре физики СПбГУНиПТ. Для измерений использовались цилиндрические образцы, в которых формируется радиальное температурное поле. Аналитическую основу метода составляют закономерности монотонного охлаждения разогрева образца в условиях внешнего теплового воздействия. К достоинствам метода можно отнести его комплексность, простоту реализации и пригодность для исследования в зоне фазовых превращений.

По полученным данным были построены графики зависимости ТФХ от температуры.

Таблица 1 – Теплофизические характеристики яблок и овощей при дегидратации.

Влажность	$\rho_ф$, кг/м^3	C, Дж/(кгК)	λ, Вт/(мК)	$\alpha \cdot 10^8$, м^2/с
Яблоки				
81,0	0,838	3802	0,470	14,3
78,2	0,831	3783	0,540	15,5
Перец сладкий				
92,8	1060	3983	0,540	1,55
89,1	1012	3714	0,427	1,24
85,2	995	3612	0,392	1,09
Морковь				
89,9	1038	3873	0,56	13,6
85,1	1023	3812	0,62	14,1
80,4	1012	3729	0,84	14,8

Как следует из табл.1 при уменьшении влажности яблок и овощей физическая плотность и теплоемкость уменьшается, а теплопроводность и температуропроводность увеличивается.

Для определения коэффициента температуропроводности моркови, содержащей 8% сухих веществ, 0,77% органических кислот, 11% моно- и дисахаридов, 0,8% пектиновых веществ получены формулы:

$$a \cdot 10^8 = 6{,}7 + 8{,}7\omega,$$

при $0{,}804 \le \omega \le 0{,}900$;

$$a \cdot 10^8 = 6{,}1 + 8{,}9\omega,$$

при $0{,}805 \le \omega \le 0{,}892$

На рис.1 и 2 представлены данные по изменению температуры яблок в процессе замораживания и размораживания соответственно. Аналогичные зависимости получены при замораживании и размораживании моркови и сладкого перца; криоскопическая температура для исследуемых образцов составила $-1{,}3 \div -1{,}5$ °С.

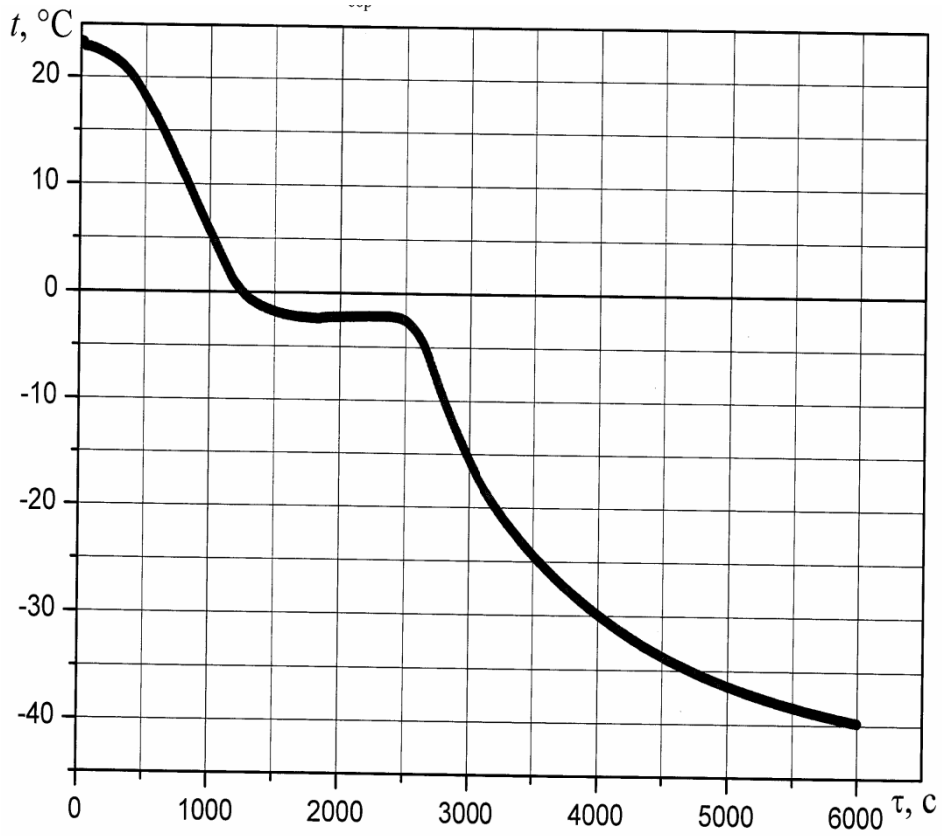


Рис. 1. Изменение температуры яблок в цикле «охлаждение – замораживание».

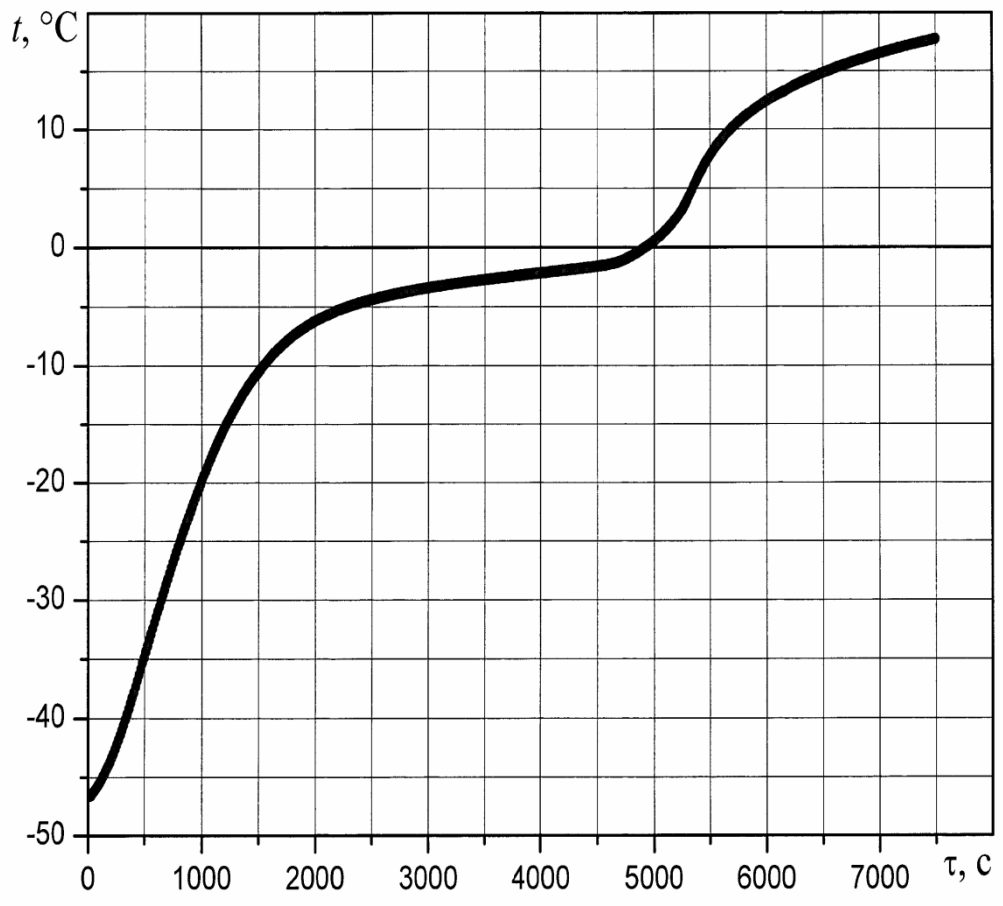


Рис. 2. Изменение температуры яблок при размораживании.

На рис. 3 показана зависимость изменения теплоемкости яблок от температуры. На примере яблок сорта Сыстророса, имеющих влажность 81%, содержание органических кислот 1,54%, сахаров 14%, суммы пектиновых веществ 1,5%, pH 4,16, получены эмпирические зависимости теплоемкости яблок от температуры:

$$C_{обр1} = 3{,}62 + 0{,}042t \quad (5 < t < 20°C)$$

$$C_{обр2} = 3{,}51 + 0{,}043t \quad (-35 < t < -15°C)$$

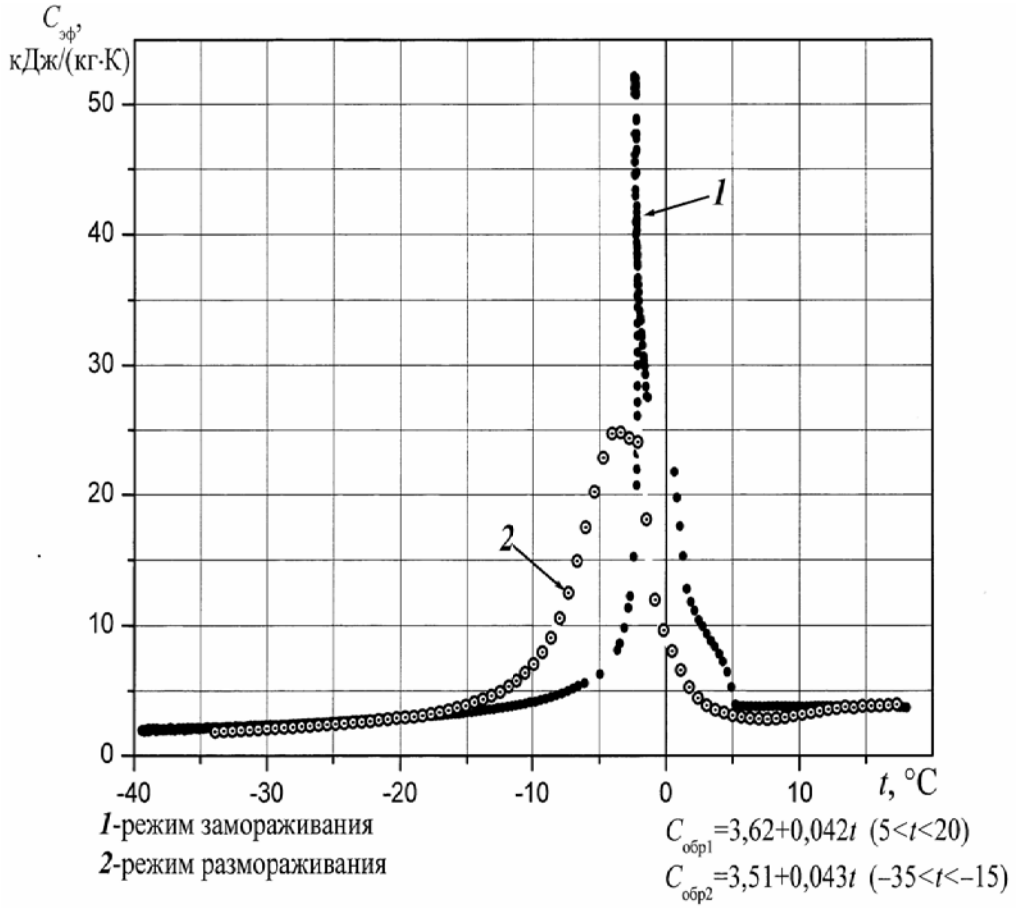


Рис. 3 – Зависимость эффективной теплоемкости от температуры.

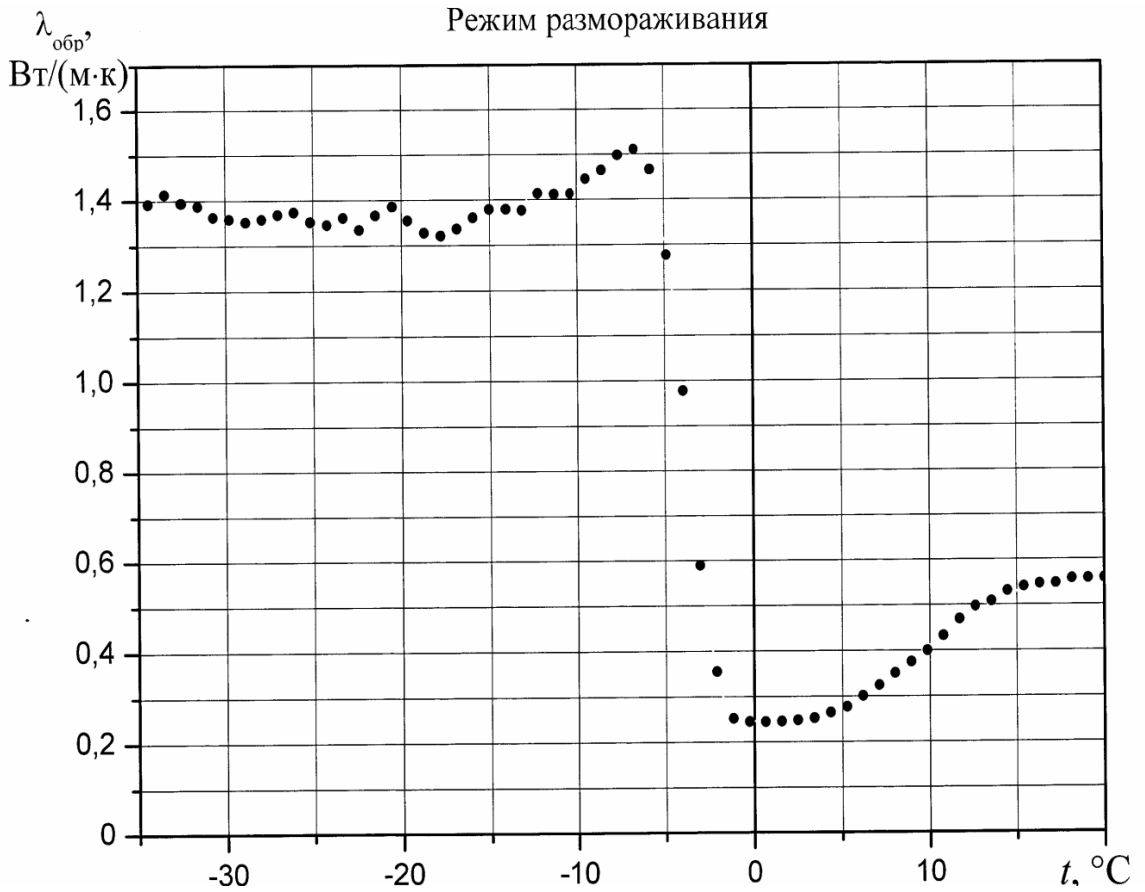
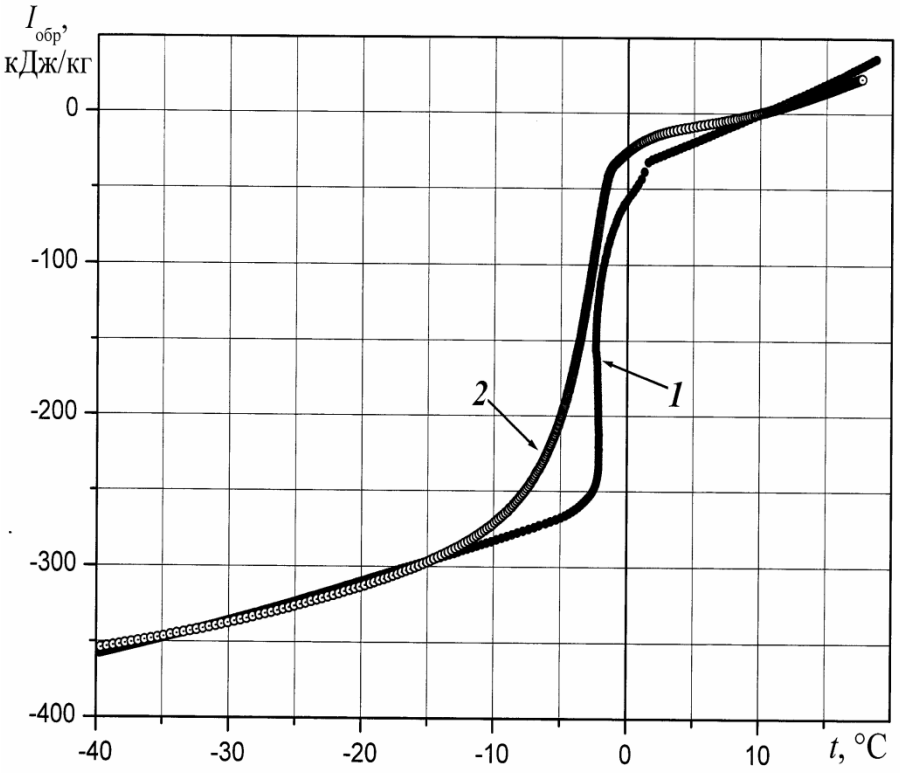


Рис. 4 – Зависимость теплопроводности яблок от температуры.

Как следует из рис. 4 при замораживании яблок теплопроводность резко увеличивается в области криоскопической температуры, изменяясь в пределах от 0,22 до 1,4 Вт/(м·К); в процессе размораживания яблок λ увеличивается от 0,22 до 0,58 Вт/(м·К).

Коэффициент температуропроводности исследуемых образцов, как следует из формулы, изменялся аналогично теплопроводности:

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}$$



1-режим замораживания
2-режим размораживания

Рис. 5 – Зависимость удельной энтальпии яблок от температуры.

Как следует из рис.5, удельная энтальпия яблок в процессе замораживания резко уменьшается в области криоскопической температуры и при дальнейшем понижении температуры до – 40 °С изменяется незначительно, а в процессе размораживания происходит резкое увеличение энтальпии в интервале температур от −10 до 0 °С.

Аналогичные зависимости по изменению энтальпии от температуры получены при замораживании – размораживании моркови и сладкого перца.

Таким образом, на конкретных сортах яблок, моркови и сладкого перца, имеющих различный химический состав и структуру, показано, что ТФХ: теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и энтальпия существенно отличаются. В связи с этим для конкретных сортов и продуктов необходимо определять ТФХ, что позволит снизить необратимые потери в процессах тепломассопереноса, повысить энергетическую эффективность работы холодильного оборудования.

УДК 664.951.65

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОТЕРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ РЫБНЫХ КОНСЕРВОВ

Серпунина Л.Т.

ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет»
Россия г. Калининград

Последние годы в структуре питания населения России отмечено уменьшение в рационах белка - важнейшего пищевого компонента. Его недостаток по оценкам специалистов достигает 25% и ежегодно возрастает на 100 тыс т. В этих условиях рыбная отрасль, перерабатывающая уникальное сырье гидросферы, играет важную роль в обеспечении снабжения населения белковыми продуктами, в том числе в стерилизованном виде.

В процессе стерилизации содержимое консервов претерпевает сложные изменения, неоднозначно отражающиеся на качестве готового продукта. Наряду с микробиологической безопасностью, применительно к рыбным консервам целесообразно оценивать сохранение белковых веществ, которые определяют физиологическую значимость продукции для потребителей.

Характер изменений компонентов обусловлен многообразием используемого при производстве консервов сырья и для различных групп консервированных продуктов специфичен. Данному аспекту технологии рыбных консервов уделяют внимание многие исследователи, в том числе при разработке режимов стерилизации и новых методов тестирования параметров их эффективности. Данные методы позволяют оценивать влияние тепловой обработки на кинетику отмирания микроорганизмов консервов, а также корректировать тепловую «нагрузку» режима стерилизации с целью обеспечения сохранения показателей пищевой ценности продукта.

Учитывая, что рыбные консервы в первую очередь в рационах являются белковыми продуктами, при анализе их качества первостепенное значение имеет оценка биологической ценности белков. Анализ аминокислотного состава белков рыбных консервов, традиционно выпускаемых предприятиями Калининградской области, выявил присутствие в составе консервов полного комплекса незаменимых и заменимых аминокислот, характерных для белков животного происхождения. Результаты детализации аминокислотного состава консервов массового потребления позволили охарактеризовать их с учетом содержания наиболее ценных аминокислот (таблица 1).

Для оценки биологической ценности белков традиционно использовался показатель аминокислотного скора. В свете современных знаний по проектированию биологической ценности пищевых продуктов стали использовать новые расчетные критерии: коэффициент различия аминокислотного скора (КРАС,%), потенциальная биологическая ценность (ПБЦ,%), коэффициент утилитарности (U), показатель избыточности содержания незаменимых аминокислот ($\sigma_П$,г), показатель сопоставимой избыточности незаменимых аминокислот ($\sigma_С$,г). Их применение хорошо зарекомендовало себя при моделировании биологической ценности продуктов, в том числе и из гидробионтов, повышая информативность химических показателей при оценке сбалансированности аминокислотного состава рецептур.

Данный подход использован нами для оценки биологической ценности стерилизованной рыбной продукции. Исследованные показатели сбалансированности белков рыбных консервов в сравнении со статистически обоснованным белком-эталоном ФАО/ВОЗ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика белков рыбных консервов массового потребления

Вид консервов	Белок, %	Незаменимые аминокислоты, г/100 г белка			Скор ли-зина, %
		лизин	серосо-держащ.	сумма НАК	
Скумбрия натуральная	18,7±0,6	8,2±0,3	3,0±0,2	43,1±0,5	149
Скумбрия натуральная с добавлением масла	18,3±0,9	8,3±0,8	2,3±0,1	38,0±0,4	142
СТАВРИДА НАТУРАЛЬНАЯ	18,7±0,2	9,5±0,2	2,5±0,1	37,2±0,4	173
Тунец натуральный	23,0±0,9	8,0±0,9	3,1±0,3	31,8±0,4	145
Сардина бланш. ломтики в масле	17,4±0,7	9,3±0,3	2,4±0,2	40,1±0,3	169
Скумбрия бланш.в масле	17,7±0,8	8,5±0,3	2,3±0,2	32,5±0,3	155
Ставрида бланш. в масле	19,9±0,5	10,1±0,4	1,4±0,4	30,3±0,1	158
Тунец бланш. в масле	22,0±0,7	5,4±0,3	2,6±0,1	38,6±0,2	160
Салака копч.-бланш. в масле	17,0±0,3	9,1±0,2	1,8±0,3	39,9±0,3	165
Сардинелла копч.-бланш. в масле	17,0±0,8	8,6±0,3	2,4±0,1	41,1±0,5	156
Скумбрия копч.-бланш. в масле	18,0±0,4	9,8±0,2	2,5±0,2	42,7±0,3	178
Ставрида копч.-бланш. в масле	18,0±0,6	9,6±0,5	2,8±0,3	43,3±0,4	175
Шпроты в масле	15,6±0,6	6,8±0,4	1,9±0,3	43,6±0,1	133
Сардина бланш. в томатном соусе	17,4±0,4	10,4±0,5	5,5±0,8	45,8±0,2	189
Сардина обжар. в томатном соусе	15,2±1,0	6,4±0,3	1,4±0,4	30,7±0,3	116
Скумбрия бланш.в томатном соусе	17,9±0,2	5,1±0,2	2,3±0,3	41,9±0,2	93
Скумбрия обжар.в томатном соусе	17,2±0,5	3,4±0,2	1,7±0,3	31,2±0,3	62
Ставрида филе в томатном соусе	20,7±0,3	8,1±0,3	2,9±0,1	38,0±0,4	107
Лещ в томатном соусе	16,9±0,4	2,4±0,4	2,6±0,4	39,7±0,3	44
Судак в томатном соусе	18,2±0,8	4,8±0,1	2,8±0,5	38,8±0,2	87
Биточки рыбоовощные в томатном соусе	12,0±0,8	5,5±0,3	1,7±0,5	47,2±0,4	100
Угорь в желе	15,7±0,7	9,0±0,2	2,8±0,2	38,8±0,2	164
Салат "Особый"	15,0±0,5	10,1±0,2	4,1±0,2	45,0±0,3	184
Салат "Осенний"	13,1±0,4	9,2±0,3	3,7±0,2	41,8±0,2	167
Салат "Калининградский"	13,0±0,8	7,6±0,4	3,4±0,3	40,1±0,2	138
Ветчина "Океан"	17,3±0,4	6,1±0,4	2,1±0,2	37,7±0,4	111

Большая часть традиционных консервов характеризуется невысоким уровнем ПБЦ (максимально - 60%). Это следствие высокой избыточности эссенциальных аминокислот, превышающей в отдельных случаях 68 г (таблица 2). По этой причине необходимо в первую очередь обеспечивать оптимальное соотношение между лизином и термолабильными серосодержащими аминокислотами. Основная часть исследованных консервов из океанических рыб с заливками имеет средние показатели утилитарности эссенциальных амино-

кислот - 0,602-0,706. Вследствие этого, величина ПБЦ консервов традиционного ассортимента ниже в сравнении с характеристиками для используемого сырья.

Таблица 2

Характеристика биологической ценности белков рыбных консервов массового потребления в сравнении с белком-эталоном ФАО/ВОЗ

Вид консервов	КРАС, %	ПБЦ, %	U	$\sigma_{П,г}$	$\sigma_{С,г}$
Скумбрия натуральная	29	75	0,727	11,78	13,60
Скумбрия с добавлением масла	50	49	0,467	19,99	43,03
Ставрида натуральная	51	49	0,465	19,9	42,44
Тунец натуральный	49	55	0,463	17,76	41,30
Сардина бланш.ломтики в масле	39	63	0,613	15,55	23,63
Скумбрия бланш. в масле	53	39	0,613	20,35	60,65
Ставрида бланш. в масле	49	43	0,415	19,10	50,91
Тунец бланш. в масле	46	34	0,440	16,03	45,80
Салака копч.-бланш.в масле	55	48	0,464	21,39	41,58
Сардинелла копч.-бланш. в масле	41	63	0,601	16,41	23,94
Скумбрия копч.-бланш. в масле	41	63	0,602	16,98	23,78
Ставрида копч.-банш. в масле	35	69	0,665	14,50	18,13
Шпроты в масле	53	53	0,505	21,49	35,47
Скумбрия бланш. в томатном соусе	43	60	0,583	16,94	25,82
Скумбрия обжар. в томатном соусе	38	56	0,543	14,71	30,29
Ставрида филе в томатном соусе	21	80	0,785	8,17	9,86
Лещ в томатном соусе	64	41	0,396	23,99	54,98
Судак в томатном соусе	23	78	0,748	9,70	12,13
Биточки рыбоовощные	77	39	0,373	29,51	60,22
Салат "Осенний"	32	72	0,689	13,00	16,25
Салат "Особый"	39	67	0,647	15,70	19,62
Салат "Калининградский"	32	71	0,682	12,74	16,76
Угорь в желе	29	71	0,687	12,16	16,43
Ветчина "Океан"	39	57	0,677	13,04	17,16
Пудинг рыбный для детского питания	40	64	0,619	16,11	22,16

Выявлено, что отдельные консервы массового ассортимента (из тунца, ставриды в масле), для которых следовало бы ожидать высоких значений биологической ценности белков в виду высокой биологической ценности сырья, имеют низкие показатели ПБЦ (34-43%) и коэффициента утилитарности (0,415-0,440) (таблица 2).

Как было отмечено ранее, белок большинства рыбных консервов отличается повышенным уровнем лизина и содержит значительно меньше термолабильных серосодержащих аминокислот. Это является одной из причин дисбаланса незаменимых аминокислот, вследствие чего коэффициент сопоставимой избыточности незаменимых аминокислот белков стерилизованных консервов из океанических рыб достигает высоких значений, максимальных для консервов в масле из скумбрии (60,65 г) и рыбоовощных биточков в томатном соусе (60,22г).

Дисбаланс может быть обусловлен не только высоким содержанием лизина в консервах из океанических рыб, но и понижением уровня указанных аминокислот в период стерилизации по режимам, имеющим существенный запас стерильности. Самые низкие значения коэффициента утилитарности вычислены для трех видов консервов: “Биточки рыбоовощные в томатном соусе”, “Лещ в томатном соусе”, “Ставрида бланшированная в масла” (0,373-0,415).

Учет новых характеристик белка при оценке пищевой ценности рыбных консервов расширяет сведения о сбалансированности и избыточности эссенциальных аминокислот. Они использованы для составления первой научно обоснованной классификации консервов из гидробионтов по показателям биологической ценности (таблица 3). Стерилизованная продукция ранжирована нами в три класса с учетом гигиенической градации белков, предложенной М.П.Черниковым на основе результатов биологических испытаний. Предложенная новая классификация рыбных консервов отличается от названной тем, что наряду с критерием потенциальной биологической ценности для оценки белков используется дополнительно два классификационных показателя: коэффициент утилитарности и показатель сопоставимой избыточности. Они взаимно контролируют друг друга и исключают возможность необоснованной оценки биологической ценности белков консервов.

Таблица 3

Классификация консервов по показателям биологической ценности белков

Класс консервов	Показатели			Вид консервов
	ПБЦ,%	U	σс, г	
I - белки с хорошим балансом аминокислот	70-80	0,69-0,77	менее 17	Ставрида филе в томатном соусе Судак в томатном соусе Скумбрия натуральная Салат "Осенний" Салат "Калининградский" Угорь в желе Сардины бланшированные в томатном соусе
II – белки с алиментарной специфичностью	50-70	0,49-0,64	более 17	Ставрида копчено-бланшированная в масле Салат "Особый" Сардины ломтики в масле Сардинелла копчено-бланшированная в масле Скумбрия копчено-бланшированная в масле Скумбрия бланшированная в томатном соусе Скумбрия обжаренная в томатном соусе Ветчина "Океан" Тунец натуральный Шпроты в масле Ставрида натуральная
III - белки с плохим балансом аминокислот	20-50	0,35-0,46	более 40	Скумбрия натуральная с добавлением масла *САЛАКА КОПЧЕНО-БЛАНШИРОВАННАЯ В МАСЛЕ* Сардина обжаренная в томатном соусе Ставрида бланшированная в масле Лещ в томатном соусе Биточки рыбоовощные в томатном соусе Скумбрия бланшированная в масле Тунец бланшированный в масле

В I класс входят консервы, белок которых имеет хороший баланс аминокислот и потенциально может максимально усваиваться организмом человека. При этом они характеризуются минимальными значениями показателя сопоставимой избыточности незаменимых аминокислот - менее 17 г. Подавляющая часть консервов массового ассортимен-

та входит во II класс, белки которых имеют алиментарную специфичность и величину ПБЦ на уровне 50-70%, показатель сопоставимой избыточности более 17 г.

III класс консервов имеет белки с плохим балансом аминокислот и низкими значениями ПБЦ (20-50%), что является крайне нежелательным с экономической позиции, так как исходное рыбное сырье изначально имеет белки с хорошим балансом аминокислот на уровне показателей I и II класса по разработанной нами классификации.

Характер изменений белковых веществ при стерилизации зависит в первую очередь от того, было ли содержимое консервов подвергнуто предварительной термической обработке или нет, кроме того, от температуры и продолжительности завершающего теплового воздействия, видовых особенностей протеинов гидробионтов и других факторов. Характер изменения белков при повышении температуры обычен, начало денатурации их происходит при достижении температуры 40 °С, с повышением температуры до 65...70°С и более процесс ускоряется с потерей специфических биохимических свойств. Необходимо отметить и то, что на начальной стадии денатурации происходит сокращение мышечных волокон на 15...20 % и их уплотнение, а при повышении температуры до 70…80 ºС отмечается размягчение тканей вследствие частичного гидролиза коллагена и его глютинизации. Более высокие температуры приводят к гидролизу белковых веществ и образованию полипептидов, свободных аминокислот, азотистых оснований и других веществ, в результате чего количество белкового азота сокращается на 25...30 %, а НБА увеличивается на 20...60 %.

Высокая температура стерилизации и ее продолжительное воздействие приводит, кроме того, к дезаминированию, декарбоксилированию и десульфитации пептидов и свободных аминокислот с образованием NH_2, CO_2 и H_2S, которые, накапливаясь в незаполненном пространстве тары, могут вызвать неприятные запахи.

Продукты распада белков также затем могут вступать в реации комплексообразования с аминосахарами и сахарами с образованием метаноидинов (реакция Майяра).

По окончании процесса стерилизации обнаруживаются высокомолекулярные агрегатированные фракции белков, что, вероятнее всего, свидетельствует о взаимодействии отдельных белковых молекул между собой с участием функциональных групп.

Воздействие высоких температур при стерилизации не может не сказаться на уровне перевариваемости (усвояемости) белков, которая возрастает до приобретения продуктом кулинарной готовности и затем снижается в связи с продолжающимся тепловым воздействием, приводящим в свою очередь к возникновению агрегатированных белковых соединений, малодоступных для протеолитических ферментов потребляющих организмов.

Всё вышеперечисленное приводит к снижению биологической ценности в период высокотемпературной обработки рыбного сырья при стерилизации.

Показатели биологической ценности консервов и рыбного сырья существенно различаются и зависят от уровня тепловой нагрузки на продукт в период завершающей стадии тепловой обработки (таблица 4). Оценка биологической ценности рыбных стерилизованных консервов расчетными методами на основе данных аминокислотного состава их белков достаточна информативна, но отличается трудоемкостью и длительностью.

В связи с выявленными особенностями термического повреждения белков рыбного сырья при стерилизации целесообразно развивать методологию научного обоснования щадящих элементов технологии. Теоретические основы снижения жесткости режимов стерилизации рыбных консервов сводятся к устранению или снижению факторов, обусловливающих повышение их фактической эффективности выше минимально необходимой летальности, гарантирующей доброкачественность продукта по микробиологическим критериям.

Таблица 4

Характеристика биологической ценности белков рыбного сырья к белку эталону ФАО/ВОЗ

Показатели	Лещ	Салака	Сардина	Скумбрия	Ставрид	Тунец	Угорь
Скор НАК, %:							
валин	128	106	90	108	100	112	104
изолейцин	67	100	113	147	75	135	113
лейцин	150	118	107	123	116	116	110
лизин	202	176	227	147	155	171	153
метионин+цистин	109	129	163	123	114	131	100
тирозин+ фенилаланин	127	123	145	125	138	113	103
треонин	133	117	127	107	80	115	115
триптофан	100	110	120	90	110	110	120
Сумма НАК,%	50,4	50,4	49,7	45,0	41,2	45,6	41,3
КРАС,%	37	22	46	31	36	15	15
ПБЦ,%	71	82	66	74	67	88	87
U	0,681	0,800	0,652	0,720	0,655	0,868	0,872
$\sigma_П$,г	15,48	9,00	17,30	12,6	14,20	5,45	5,00
$\sigma_С$,г	16,83	9,12	16,22	14,0	18,93	6,00	5,33
Класс белков	I	I	II	I	II	I	I

Обеспечение сохранности показателей биологической ценности рыбных консервов неразрывно связано с необходимостью их контроля и регулирования параметров тепловой стерилизации путем использования инженерных расчетов для оптимизации процесса. Для объективной оценки эффективности режима стерилизации рыбных консервов может быть использован критерий, характеризующий биологическую ценность белков продукта – уровень белкового азота. Для этой цели рекомендован аналитический метод комплексной оценки эффективности процесса стерилизации консервов из гидробионтов по показателям степени стерильности и биологической ценности.

Развитие методологии научного обоснования оптимальных температурно-временных режимов стерилизации рыбных консервов позволяет регулировать наиболее ответственный процесс не только в части обеспечения микробиологических требований промышленной стерильности, но и минимизации потерь наиболее ценных белковых компонентов рыбного сырья. Такой подход дает возможность комплексно решать проблемы снижения отрицательных последствий теплового консервирования на готовый продукт.

В отношении рыбных консервов был апробирован подход, базирующийся на теплофизических данных прогреваемости продукта в период его стерилизации.

Данный подход предполагает, что режимы тепловой стерилизации должны гарантировать производство консервов, отвечающих по нутрициологическим показателям – расчётному допустимому уровню снижения показателя биологической ценности продукта, а также по физико-химическим и органолептическим показателям - требованиям нормативной документации.

Такую оценку эффективности режимов стерилизации по показателю биологической ценности проводят в случаях:

- создания нового ассортимента консервов;
- внедрения новых типоразмеров тары и тары из новых материалов;
- перехода на новые температурные уровни процесса;
- перехода на новые способы стерилизации и охлаждения;

- корректировки действующих режимов стерилизации;

Аналитический метод оценки степени потери качества стерилизованным продуктом основан на использовании общих кинетических закономерностей процесса повреждения при тепловом консервировании микробных и сырьевых клеток, в т.ч. биологически ценных нутриентов. Этим обосновывается возможность его применения для определения кинетических констант термоповреждения пищевых веществ, а также использования соответствующей математической модели для оценки эффективности процесса тепловой стерилизации консервов в отношении сохранности показателей пищевой ценности консервированного продукта.

Метод рекомендуется для использования при оценке эффективности режимов стерилизации консервов из рыбного сырья, разделанного на филе или фарш, а также из термолабильных промысловых беспозвоночных при необходимости обеспечить повышенные показатели качества и биологической ценности консервированного продукта с соблюдением действующих микробиологических требований к безопасности его употребления в пищу и заданного уровня стойкости в процессе хранения.

Метод позволяет оценить и обеспечить заданный уровень сохранности показателя биологической ценности рыбных консервов путём аналитического расчёта степени повреждения белковых веществ продукта при тепловой стерилизации по динамическим и кинетическим константам термоустойчивости белка, подчиняющимся прямолинейной зависимости соответственно в линейных и полулогарифмических координатах процесса его гидролиза (не более 50 %), с последующим сравнительным анализом нормативного уровня его сохранности с фактическим действием нагревания.

При оценке эффективности режима стерилизации рыбных консервов проводят технологические, теплофизические и микробиологические исследования в соответствии с действующими нормативными документами, а также химические анализы продукта стандартными методами для контроля потерь белковых веществ.

Методология оценки эффективности режима стерилизации консервов по показателю биологической ценности включает следующие основные этапы:

- определение параметров термоустойчивости тест-вещества - индикатора жёсткости режима стерилизации;

- расчёт величины допустимых уровней снижения биологической ценности продукта (нормативных значений гидролитического эффекта - min H_T^z и max H_T^z);

- исследование прогреваемости консервов применительно к данному типу автоклава, способу стерилизации и охлаждения, размеру и материалу тары;

- определение степени соответствия фактической летальности (L_T^z) режима нормативному значению требуемой летальности (F_T^z);

- определение уровня фактического разрушения тест-вещества (фактического гидролитического эффекта - Q_T^z);

- определение органолептических и физико-химических показателей качества продукта;

- оценка способа и режима стерилизации по уровню сохранности биологической ценности продукта;

- оформление материалов по оценке эффективности режима в части сохранности показателя биологической ценности продукта.

Для научного обоснования режима стерилизации консервов в отношении уровня сохранности показателей биологической ценности продукта в качестве тест-вещества используют термолабильные нутриенты, являющиеся характерными компонентами химического состава данного вида консервов. Термоустойчивость тест-вещества должна быть выше, чем у используемого тест-микроорганизма.

В качестве тест-вещества для оценки эффективности режимов стерилизации консервов группы А из рыбы и нерыбных объектов промысла по показателю биологической ценности продукта рекомендуется использовать белок - термолабильный макронутриент,

процесс гидролиза которого адекватно отражается кинетической моделью первого порядка, что позволяет оценить эффективность процесса математическим методом.

По аналогии с характеристикой процесса отмирания микроорганизмов при воздействии нагревания для характеристики процесса гидролиза белка используют физико-химические константы его термоустойчивости U и Z.

Величина U представляет собой количественную характеристику процесса разрушения определённого количества (10 %) белковых веществ при конкретной постоянной температуре нагревания, выраженную через время в минутах.

Величина Z представляет собой количественную характеристику процесса разрушения белка, выраженную разностью температур в °С, необходимую для изменения при прочих равных условиях величины U в 10 раз.

При оценке эффективности режима стерилизации консервов из гидробионтов в части обеспечения сохранности показателя биологической ценности, используется в качестве эталона константа термоустойчивости белка трески $U_{1/10\ 121,1\ ^{o}C}$ = 38 усл. мин. Разрушение более 10 % исходного содержания белкового азота обусловливает ухудшение качества и существенную потерю усвояемости продукта.

Определение параметров термоустойчивости тест-вещества включает следующие этапы:

- получение образца продукта в пробит-таре;
- прогревание образцов;
- определение исходного и остаточного содержания белкового азота;
- статистическую обработку полученных данных;
- графическое определение значений констант U и Z.

Для определения параметров термоустойчивости белка пробу продукта, подготовленного для стерилизации, измельчают до гомогенного состояния и фасуют в пробит-тару, герметически укупоривают, прогревают в глицериновом ультратермостате в течение различных промежутков времени при постоянной температуре (110-130°С). Ультратермостат предварительно нагревают до заданной температуры опыта. Температуру продукта в центре тары измеряют с помощью термопары. По окончании прогрева пробы быстро охлаждают до комнатной температуры. В стерилизованных образцах продукта устанавливают содержание общего азота и небелкового азота для вычисления белкового азота.

Полученные экспериментальные данные, характеризующие процесс гидролиза белка, подвергают статистической обработке методом наименьших квадратов для выявления их функциональной зависимости, выраженной математически линейным уравнением типа y=a+bx, согласно упрощённой модели кинетики реакции гидролиза белка нулевого порядка. В результате статистической обработки получают теоретические значения чисел, характеризующих степень повреждения белкового азота, которые подчиняются прямолинейной зависимости. По полученным данным строят график зависимости скорости гидролиза белковых веществ от времени воздействия постоянной заданной температуры (рисунок 1).

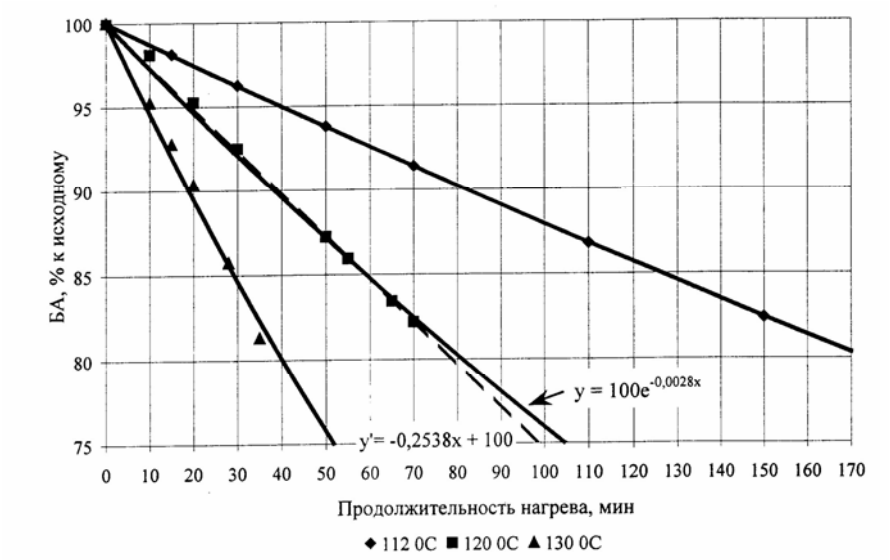


Рисунок 1 – Динамика гидролиза белковых веществ трески при нагреве

Для этого на натуральной оси абсцисс откладывают значения продолжительности нагревания, на натуральной оси ординат - остаточные количества белкового азота, в процентах к начальному. Отрезок прямой линии на полученном графике, соответствующий времени потери 10 % белкового азота, определяет значение константы термоустойчивости *U* рыбного белка в минутах при постоянной заданной температуре нагревания.

Получают значения *U* при различных температурах (не менее 3-х); экспериментальные данные обрабатывают статистическим методом, строят график зависимости термоустойчивости белковых веществ продукта от температуры. Для этого на натуральной оси абсцисс откладывают значения температуры нагрева, а на логарифмической оси ординат - соответствующие значения константы *U*. На полученном графике графически определяют значение кинетической температурной константы термоустойчивости белка Z, °С, как разность температур за один логарифмический цикл прогрева (рисунок 2).

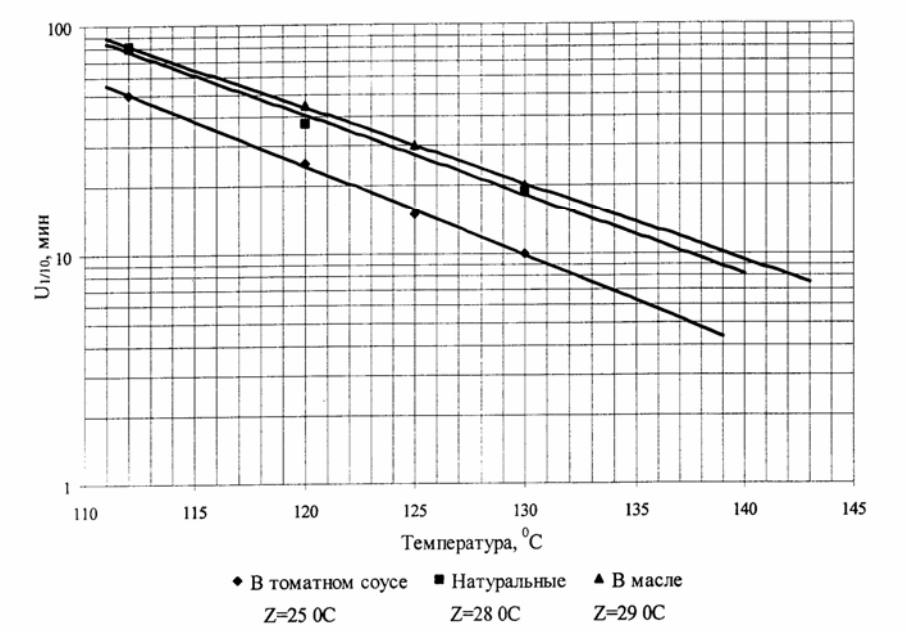


Рисунок 2– Кинетика процесса гидролиза белков консервов из трески

Количественную оценку максимально допустимой степени снижения содержания биологически ценного термолабильного белкового компонента состава продукта в про-

цессе тепловой стерилизации консервов определяют по нормативному показателю гидролитического эффекта режима стерилизации, который рассчитывают с помощью экспериментально определённой динамической константы процесса гидротермического разрушения белка U по формуле:

$$\max H_T^z = U_{121.1\,^\circ C} \log_{1.1} \frac{C_0}{C_\tau}, \text{ мин.},$$

где $U_{121,1\ ^\circ C}$ - время предельно допустимой степени гидролиза белка продукта при эталонной температуре стерилизации, соответствующей 10 % снижения содержания белкового азота, мин.; C_τ и C_0 - соответственно конечное и начальное содержание белкового азота в продукте, %;

или через кинетическую константу D с учётом максимально допустимого уровня потерь белкового азота ($Co/C_\tau = 1,1$, т.е. 10 %):

$$\max H_T^z = D_{121.1\,^\circ C} lg \frac{C_0}{C_\tau}, \text{ мин.},$$

где $D_{121,1\ ^\circ C}$ - время десятикратного снижения содержания белкового азота при эталонной температуре, мин., рассчитанное теоретически из уравнения кривой процесса гидролиза белка при 120 °С (рисунок 8):

$$y = 100e^{-0.0028x} \rightarrow 10 = 100e^{-0.0028x} \rightarrow D_{121,1\ ^\circ C} = x = -\frac{\ln 0.1}{0.0028} = 822 \text{ мин.} \rightarrow$$

$$\max H_T^z = 822 lg 1.1 = 37,77 \approx 38 \text{ мин.}$$

Нормативные значения минимальной степени снижения уровня белкового азота в процессе тепловой стерилизации min H_T^z рассчитывают с учётом обеспечения требуемой микробиологической эффективности режима стерилизации консервов F_T^z, гарантирующего их промышленную стерильность согласно действующей нормативной документации, используя термограмму продукта и переводные коэффициенты K_h. Кинетические константы термоустойчивости рыбного белка и нормативные значения гидролитического эффективности режимов стерилизации рыбных консервов в ассортименте приведены в таблице 5.

Таблица 5

Кинетические константы термоустойчивости рыбного белка и нормативные значения гидролитического эффективности режимов стерилизации рыбных консервов

Ассортимент консервов	pH	Константы термоустойчивости		$F^z_{121.1^\circ C}$, усл. мин (б. № 1)	min $H^z_{121,1^\circ C}$, усл. мин (б. № 1)	max $H^z_{121,1^\circ C}$, усл. мин (б. № 1)
		$U_{1/10\ 121,1\ ^\circ C}$, усл. мин	Z, °C			
Натуральные	5,8-6,8	38	28	4,8	12,2	38
В масле	5,8-6,0	45	29	6,0	12,8	45
В томатном соусе	4,4-5,8	25	25	4,4	11,4	25

Примечание:

1. Нормативная величина летальности F_T^Z режима рассчитана в отношении подавления жизнедеятельности тест-культуры Cl. sporogenes-25.
2. Значения гидролитического эффекта min $H^z_{121.1^\circ C}$ рассчитаны в отношении деструкции белковых веществ трески.

Исследование прогреваемости консервов и определение фактической летальности режима L_T^z в отношении тест-культуры Cl. sporogenes-25 выполняют по результатам замеров температуры в наименее прогреваемой точке консервируемого продукта согласно методике, изложенной выше. Результаты позволяют определить возможный уровень сни-

жения жёсткости тепловой нагрузки на продукт для исследуемого режима в соответствии со значением F_T^z.

Величину фактического гидролитического эффекта режима стерилизации рассчитывают с использованием полученной экспериментальным путём константы термоустойчивости Z белка продукта и результатов замеров температуры прогрева консервов.

Если константа термоустойчивости Z экспериментально не устанавливалась, в качестве эталонной используют значения Z согласно таблице 5.

Уровень фактического термического повреждения белковых веществ продукта в процессе тепловой стерилизации консервов рассчитывают по формуле:

$$Q_T^z = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{1}{10^{\frac{T_э - T_д}{z}}} * d\tau \approx \tau_p * \sum K_h, \text{ усл. мин.,}$$

где $T_э$, $T_д$ - соответственно эталонная и фактическая температура продукта в процессе стерилизации, °С;

τ_1, τ_2 - соответственно время начала и окончания процесса стерилизации, мин;

τ_p - равновеликие отрезки времени, через которые регистрируется температура продукта в процессе стерилизации, мин;

K_h - переводной коэффициент для сравнительной оценки скорости процесса повреждения вещества-индикатора при любой температуре по отношению к эталонной (121,1°С), определяемый как:

$$K_h = \frac{1}{10^{\frac{T_э - T_д}{z}}}.$$

При расчётах используют данные не менее чем 5 различных автоклавоварок с не менее чем 3 контрольными единицами тары исследуемых консервов в каждой. Для расчётов принимают результаты тех измерений, в которых для каждой авто-клавоварки зафиксированы наибольшие значения фактического гидролитического эффекта. Использование средних значений измерений для каждой автоклавоварки не допускается.

Режим должен обеспечить выполнение условий неравенства:

$$\max H_T^z \geq Q_T^z \geq \min H_T^z.$$

Оптимальный режим стерилизации должен удовлетворять требованиям двух нормативов - F_T^z в части безопасности продукта и его стойкости в процессе хранения, и Q_T^z в части обеспечения максимальной сохранности биологической ценности продукта.

Заключение о приемлемости исследованного режима стерилизации получают с учётом данных сравнительной оценки органолептических свойств соответствующих образцов консервов. В случаях, не обеспечивающих заданный уровень сохранности биологической ценности продукта, способ стерилизации и его технологические регламенты уточняют путём изменения температурно-временных параметров процесса, типоразмеров тары и др.

Оценка эффективности режимов стерилизации по показателю биологической ценности указанным аналитическим методом позволяет оперативно вести учет потери биологической ценности рыбных консервов непосредственно в период их стерилизации.

Разработанный методический подход использовали для исследования влияния температурно-временных параметров стерилизации применительно к модельным консервам из фарша трески (таблица 6). Контрольные образцы фарша сравнивали с опытными вариантами, обезвоженными центрифугированием, а также путем введения водосвязывающих добавок (соль, агар). Фарш помещали в металлическую банку № 1, герметизировали и прогревали при двух температурах: 112 и 120ºС. В процессе нагрева консервов в геометрическом центре тары измеряли температуру продукта с помощью хромель-копелевых термопар и прибора «Эллаб». Результаты теплофизических замеров использовали для количественной оценки фактической летальности и величины гидролитического эффекта исследуемого процесса стерилизации модельных образцов консервов из фарша.

Таблица 6

Влияние условий стерилизации на уровень гидролитического и фактического эффектов, усл. мин

Факторы	Фактический гидролитический эффект, усл. мин	Фактическая летальность, усл. мин
Температура и время: – 112ºС в течение 140 мин – 120ºС в течение 25 мин	 64,8 18	 16 16
Стерилизация при 120ºС в течение 20-30 мин		
Степень обезвоживания: – Обезвоженный – Не обезвоженный	 19,2 18	 18,3 16
Введение 2% соли	17,6	15,4
Введение 20% растительного масла	24,7	18,5
Введение 2% агара	24,9	19,6

Установленные интегральные показатели процесса разрушения белка различных фаршевых композиций позволили сравнить степень его сохранности в условиях различной тепловой нагрузки и влажности.

Экспериментально установлено, что температурно-временные параметры тепловой стерилизации модельных образцов из фарша трески существенно влияют на величину гидролитического эффекта процесса стерилизации (таблица 6). При обеспечении одинаковой микробиологической эффективности процесса на уровне 16 усл. мин значения гидролитического эффекта различались в 3,5 раза в диапазоне температур от 112 до 120ºС.

Полученные результаты применительно к температуре 112ºС показали превышение максимального значения нормативного гидролитического эффекта, который для банки №1 равняется 38 усл. мин. Это свидетельствует о более высокой степени гидролиза белковых веществ рыбы при тепловом консервировании продукта в условиях продолжительной выдержки (140 мин) при низкотемпературном нагреве (112 ºС). Таким образом, подтверждены преимущества высокотемпературных (120 ºС) режимов стерилизации по сравнению низкотемпературными при 112 ºС для сохранности биологической ценности рыбных консервов.

В сравнении с контрольными образцами не обезвоженного фарша присутствие водосвязывающих добавок (поваренной соли и агара) в разной степени влияло на величину гидролитического эффекта. Достоверное возрастание этого показателя на 38 % отмечено для образцов при введении 2 % агара. Сходный результат получен для модельных фаршевых систем с 20 % растительного масла. При добавлении другого водосвязывающего агента (2 % поваренной соли) этот показатель сохраняется на уровне контроля.

Обезвоживание фарша центрифугированием уменьшало влажность на 5 % по сравнению с исходной (81,64 %), но не оказывало заметного влияния на величину величины гидролитического эффекта. Влажность в диапазоне 81,64…66,84 % определяет различную долю передачи тепла конвекцией или теплопроводностью, а также интенсивность гидролиза белковых веществ. Термическое повреждение белковых веществ при условии снижения влажности на 18% приводит к увеличению гидролитического эффекта на 22 %. По результатам модельных исследований, учитывая влажность промышленных образцов рыбных паштетов (82-83%), можно прогнозировать величину гидролитического эффекта в пределах 17,6-18,0 усл. мин применительно к стерилизованным фаршевым консервам. Это значение соответствует неравенству для банки №1 38>18>13,3.

Сопоставление полученных результатов с нормативными значениями свидетельствует о том, что эффективность действующих режимов стерилизации в промышленности применительно к банке №1 соответствует допустимым значениям гидролитического эффекта и обеспечивает минимальный уровень процесса гидролиза белковых веществ сырья. Это обусловлено, главным образом, использованием консервной тары минимальной емкости (100 мл), а также минимальной продолжительностью процесса 30 мин при температуре 120 ºС.

Таким образом, учет изменения температурно-временных параметров режима стерилизации позволяют осуществлять комплексный контроль процесса стерилизации по микробиологическим показателям и показателям биологической ценности, оценивающим процессы разрушения белка рыбных консервов, которые в значительной степени определяют также и формирование органолептических характеристик готового продукта.

УДК 536.2.08; 669.14.018.41

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 4,2 – 293 К

Федорова О. А.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

Условия работы изделий криогенной техники в диапазоне температур от 293 до 4,2 К требуют создания сталей, обладающих комплексом высоких физических и механических свойств. Стали, признанные наиболее перспективными для работы при криогенных температурах, имеют аустенитную структуру на хромоникелевой основе. Целью работы являлось создание банка данных по теплофизическим характеристикам аустенитных сталей, выявление закономерностей температурных зависимостей теплоемкости, теплопроводности и электросопротивления, позволяющих прогнозировать свойства новых сталей.

В данной работе приведены результаты исследования теплофизических свойств (C_p, л) и электросопротивления экспериментальных аустенитных Cr-Ni-Mn-Mo-N сталей в широком диапазоне легирования в интервале эксплуатационных температур 293–4,2 К. Выбор составов был проведен методом планирования эксперимента, пределы варьирования основных легирующих элементов охватывали практически весь спектр аустенитных сталей, используемых в криогенной технике: 17–23 % Cr, 10–20 % Ni, 0–10 % Mn, 0–2,5 % Mo.

МЕТОД И УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Для проведения измерений теплопроводности и удельного электросопротивления был использован метод, основанный на пропускании электрического тока через образец и монотонном изменении температуры среды (А.с. 913199). Прототипом данного метода является метод Кольрауша (1899 г.). Используемый метод заключается в следующем. Через электропроводный образец в виде стержня пропускают электрический ток. При адиабатизации боковой поверхности тепловой поток уходит только через торцы стержня и вдоль образца устанавливается параболическое температурное поле. Измеряют: температуру в трех точках образца, падение напряжения на образце и силу тока через него. По этим данным рассчитывают: теплопроводность и удельное электросопротивление образца. Температуру среды и торцов образца изменяют во времени по линейному закону и таким образом получают температурную зависимость характеристик образца.

Функциональная схема установки для проведения измерений при низких температурах (80–400 К); показана на рис. 1. Установка включает теплоизмерительную ячейку, блоки питания образца и охранных нагревателей и измерительно-вычислительный комплекс (ИВК).

Электрические измерения проводились с помощью цифрового вольтметра Щ68002, обладающего чувствительностью 1 мкВ на пределе измерения 100 мВ. Таким образом, этот вольтметр представляет собой АЦП с 2^{18} двоичными разрядами.

Датчики электрических сигналов подключаются к выходу вольтметра с помощью электронного коммутатора. В качестве коммутирующих элементов выбраны газонаполненные герметичные реле РПС-20. Для их переключения необходим импульс тока энергией 0,01 Дж и длительностью 6 мс. Во время измерения реле обесточены, что позволяет снизить влияние паразитных термоэдс в контактах. Все реле вместе с блоком холодных спаев размещены в массивном металлическом блоке, который предназначен для пассивного термостатирования коммутатора. Искажение сигнала, которое вносит коммутатор, не превышает 0,5 мкВ.

Теплоизмерительная ячейка для измерений в области низких температур показана на рис. 2. Ячейка позволяет проводить измерения как в режиме охлаждения, так и нагрева. Охлаждение ее в область низких температур осуществляется путем непосредственного погружения в сосуд Дьюара типа СДП-25. Размеры и масса деталей выбраны таким образом, чтобы при погружении ячейки в жидкий азот обеспечивалась скорость изменения температуры ячейки, с учетом внутренних источников, не более 0,05 К/с.

Образец 1 имеет форму цилиндра длиной 100 мм, диаметром 5 мм и зажимается в цанговых зажимах 2 и 3.

Для обеспечения температурных измерений были выбраны хромель-копелевые термопары, имеющие самую большую чувствительность в диапазоне температур 80–400 К.

Термопары прикрепляются к образцу 1 и стакану 6, концы термопар выводятся через отверстия в центрирующей втулке 10. Термопары имеют контакт с образцом в центре и на расстоянии 30 мм в обе стороны от центра. Одна термопара установлена в центре охранной оболочки. Для исследования температурных полей в системе дополнительно были размещены термопары на краях оболочки и в цанговых зажимах.

Погрешность измерения теплопроводности 4 %, а удельного электросопротивления 1,1 %.

Обсуждение результатов

Температурная зависимость теплопроводности и теплоемкости опытных сталей приведена на рис.3 а, б. В интервале температур 293–77 К наблюдается плавное, равномерное снижение л и C_p при понижении температуры. При уменьшении ее ниже 77 К температурная зависимость становится более выраженной.

Для сталей всех 23 опытных составов различия в экспериментальных значениях теплоемкости не превышали погрешности измерений и укладываются на одну кривую (рис. 3 а). Значение теплоемкости при комнатной температуре составляло 477 Дж/(кг$\cdot$К), с понижением температуры до 4,2 К оно уменьшилось до 1,2 Дж/(кг$\cdot$К).

Значения теплопроводности сталей экспериментальных составов при температуре от 293 до 77 К укладываются в полосу шириной 10-5 % от среднего значения и уменьшаются незначительно от 14,9–13,5 до 7,77–7,53 Вт/(м$\cdot$К). Более резкое падение теплопроводности до значений 0,55–0,35 Вт/(м$\cdot$К) происходит в интервале температур 77–4,2 К.

В интервале температур 293–77 К удельное электрическое сопротивление равномерно уменьшается от 90 до $70\cdot10^{-8}$ Ом$\cdot$м для составов с суммарным содержанием легирующих элементов 42–47% и от 75 до $50\cdot10^{-8}$ Ом$\cdot$м для менее легированных составов (32–34 %). Зависимость удельного электрического сопротивления от химического состава возрастает с понижением температуры. Отклонения от среднего значения максимальных и минимальных значений **с** (рис. 3 в) составляет при комнатной температуре 10 %, а при температуре 77 К – 20 %. При дальнейшем понижении температуры интенсивность снижения удельного электрического сопротивления падает.

Для выявления закономерностей зависимости **с** от химического состава были проведены более тонкие исследования с погрешностью измерений менее 0,6 %. По результатам уточненных измерений получено уравнение регрессии, характеризующее зависимость **с** от концентрации легирующих элементов при комнатной температуре

$$\rho \cdot 10^8 = 83{,}58+4{,}5\,[\mathrm{Ni}]+1{,}8\,[\mathrm{Cr}]-3{,}2\,[\mathrm{Ni}][\mathrm{Mo}]-2{,}5\,[\mathrm{Mn}][\mathrm{Mo}]+3{,}2\,[\mathrm{Cr}][\mathrm{Ni}]+$$
$$+1{,}3\,[\mathrm{Ni}][\mathrm{N}]-1{,}2\,[\mathrm{Cr}][\mathrm{Mn}],\ \text{Ом}\cdot\text{м}, \qquad (1)$$

где $[x]$ – приведенные координаты; $[x]=\left(x - x_{\text{ср}}\right)/\left(x_{\max} - x_{\text{сред}}\right)$

Зависимости **с** от концентрации марганца, никеля и хрома, построенные по уравнению (1) приведены на рис. 4 и 5. Никель наиболее интенсивно повышает электрическое сопротивление. Вместе с тем, степень влияния никеля ощутимо зависит от содержания хрома. Чем больше хрома в стали, тем сильнее добавка никеля повышает электрическое сопротивление материала. Противоположное влияние на **с** оказывает хром при легировании марганцем. Чем меньше хрома в составе, тем интенсивней марганец повышает электрическое сопротивление (рис. 5). Во всем диапазоне легирования марганцем прирост **с** не превышает $8\cdot10^{-8}$ Ом · м. Хром не оказывает самостоятельного влияния на **с**. В зависимости от содержания никеля хром может как понижать, так и повышать значения **с** (рис. 4). Увеличение содержания хрома способствует росту электрического сопротивления при содержании никеля более 15 % и уменьшает **с** при малых концентрациях никеля. Прирост электрического сопротивления в диапазоне исследуемых концентраций хрома составляет $(7-9)\,10^{-8}$ Ом · м.

Влияние азота весьма незначительно и в основном способствует интенсификации действия никеля на повышение электрического сопротивления. На рис. 5 приведена поверхность отклика, построенная по регрессионному уравнению (1). Из приведенных данных очевидно, что наибольшего увеличения **с** при комнатной температуре можно достичь при максимальной концентрации никеля, азота и хрома (рис. 7 поверхность отклика 2).

Уравнения регрессии для удельного электрического сопротивления при температурах 77; 20 и 4,2 К приведены в натуральных координатах:

$$c^{77\ \text{К}}\cdot10^8 = 35{,}23+0{,}127\,\mathrm{Cr}\cdot\mathrm{Ni}+0{,}088\,\mathrm{Ni}\cdot\mathrm{Mn}-3{,}4\,\mathrm{Ni}\cdot\mathrm{N}+$$
$$+2{,}5\mathrm{Mo},\ \text{Ом}\cdot\text{м} \qquad (2)$$

$$c^{20\ \text{К}}\cdot10^8 = 38+0{,}1\,\mathrm{Cr}\cdot\mathrm{Ni}+0{,}1\,\mathrm{Ni}\cdot\mathrm{Mn}-3\,\mathrm{Ni}\cdot\mathrm{N}+$$
$$+11\,\mathrm{Cr}\cdot\mathrm{Mo},\ \text{Ом}\cdot\text{м} \qquad (3)$$

$$c^{4\ \text{К}}\cdot10^8 = 38+0{,}1\,\mathrm{Cr}\cdot\mathrm{Ni}-2{,}9\,\mathrm{Ni}\cdot\mathrm{N}+0{,}11\,\mathrm{Cr}\cdot\mathrm{Mo},\quad \text{Ом}\cdot\text{м} \qquad (4)$$

Из уравнений видно, что зависимости удельного электрического сопротивления от химического состава при температурах 20 и 4,2 К почти идентичны между собой и мало отличаются от уравнения для 77 К. Однако, анализ уравнений показал, что при температуре 77 К 72 % доли объясненной вариации приходится на второе слагаемое $Cr \cdot Ni$ и лишь 18% - на третье $Ni \cdot Mn$. При понижении температуры до 20 К влияние никеля во взаимодействии с марганцем увеличивается (что хорошо коррелирует с изменением температурных зависимостей **c**) и вносимая этими элементами доля объясненной вариации возрастает до 76 %. Увеличение содержания азота в сталях резко повышает значения **c** , особенно при высоких концентрациях никеля.

При повышении температуры испытаний возрастает роль хрома в формировании электрических свойств. При температуре 77 К изменения его содержания в диапазоне легирования 16–22% увеличивает **c** на $18 \cdot 10^{-8}$ Ом $\cdot$ м при минимальном содержании Ni и Mn и на $24 \cdot 10^{-8}$ Ом $\cdot$ м при максимальном.

Заключение

Таким образом, при комнатной температуре изменение удельного электрического сопротивления определяется в основном влиянием никеля и хрома, как во взаимодействии друг с другом, так и в отдельности. При понижении температуры возрастает роль марганца и при криогенных температурах фактором, определяющим электрические свойства, становится содержание никеля и марганца. Наибольших значений удельного электрического сопротивления можно достичь при максимальных концентрациях хрома и никеля при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота.

Приведенный банк данных позволяет дать оценку коэффициента теплопроводности и теплоемкости любой неаттестованной высоколегированной аустенитной стали. При наличии экспериментальных данных такой стали хотя бы при одной из температур возможно более точное прогнозирование характеристик и построение их температурных зависимостей во всем диапазоне 293 – 4,2 К без дополнительных дорогостоящих и трудоемких экспериментов.

УДК 534.2:536.7:547.21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ *Н*-ГЕКСАН + *Н*-ГЕКСАДЕКАН

Хасаншин Т. С., Самуйлов В. С., Щемелёв А. П.

Могилевский государственный университет продовольствия
Республика Беларусь, г. Могилев

Для установления степени изученности термодинамических свойств бинарных жидких смесей *н*-алканов выполнен обзор, систематизация и критический анализ имеющихся в литературе данных. Установлено, что наиболее изученным термодинамическим свойством является плотность. Однако даже для этого свойства измерения в основном выполнены при атмосферном давлении и в узких диапазонах температур. Что касается других термических свойств, то изучению таких свойств как изобарный коэффициент расширения и изотермическая сжимаемость посвящена только одна работа. Калорические свойства изучены еще в меньшей степени. Таким образом, из литературного обзора установлено, что для бинарных жидких смесей *н*-алканов в литературе практически отсутствуют измерения свойств, а имеются лишь разрозненные, несистематизированные данные, поэтому необходимо дальнейшее исследование термодинамических свойств указанных смесей. Для исследования были выбраны бинарные смеси *н*-алканов с основным компонентом в смеси *н*-гексадеканом.

Данная работа посвящена расчету термодинамических свойств (плотности, изобарного коэффициента расширения, изобарной и изохорной теплоемкостей, изотермической и адиабатической сжимаемостей) жидкой смеси гексан + гексадекан в интервале температур 298–333 К, давлений 0.1–100 МПа и молярных долях гексана в смеси 0.25, 0.50 и 0.75.

Для расчета термодинамических свойств в качестве исходной информации привлекались собственные экспериментальные данные по скорости звука при атмосферном и повышенном давлении, а также имеющиеся в литературе данные по плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении. Недостающие значения плотности и изобарной теплоемкости находились с использованием корреляционных зависимостей указанных свойств от их молекулярной массы. Полученный таким образом массив значений плотности и изобарной теплоемкости был представлен для удобства расчета в виде аналитических зависимостей от температуры.

Составлен алгоритм, и программа вычисления свойств смеси гексан + гексадекан при высоких давлениях. Методика расчета основывается на известных соотношениях, связывающих термодинамические и акустические величины. Впервые разработаны подробные таблицы рекомендованных значений скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изотермического коэффициента сжимаемости. Проведена оценка погрешности рассчитанных значений термодинамических свойств. Показано, что в области возможного сравнения, рассчитанные значения плотности хорошо совпадают с экспериментальными величинами.

Выполнено обобщение вычисленных значений плотности уравнением Тейта. Определены коэффициенты уравнения Тейта для отдельных составов и смеси в целом во всем расчетном диапазоне параметров состояния. Полученное уравнение обладает хорошими экстраполяционными возможностями по давлению. Оно воспроизводит имеющиеся данные в литературе с погрешностью, не хуже точности прямого определения плотности при давлениях выше 100 МПа.

УДК 621.56

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ГФУ-ХЛАДАГЕНТОВ

Цветков О. Б., Лаптев Ю. А.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
Россия, Санкт-Петербург

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00350)

Рассматриваются особенности механического равновесия многокомпонентных ГФУ-хладагентов смесевого типа в вертикальном слое неравномерно нагретой жидкости, находящейся между коаксиальными цилиндрами. При исследовании теплопроводности бинарных и трехкомпонентных смесей наряду с конвекцией возможно появление диффузионной неустойчивости, развитие которой связано с геометрическими параметрами системы, но прежде всего с коэффициентами диффузии компонентов, составом смеси и молекулярными массами газов.

Оценки аномальной диффузии в развитии гравитационных эффектов проведены для трехкомпонентных смесей R404A, R407C и др., составляющими которых являются индивидуальные ГФУ-хладагенты R134a, R143a, R32, R125, R23 и R152a. Расчетные значения коэффициентов самодиффузии и коэффициентов взаимной диффузии для трех бинарных композиций ГФУ-хладагентов при $\tau = 0{,}8$ и $p = 0{,}1$ МПа приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Коэффициенты самодиффузии ГФУ-хладагентов

Хладагент	M, кг/кмоль	$P_{кр}$, МПа	$T_{кр}$, К	$\rho D_{11} \cdot 10^4$, г/(см·с)
R134a	102,03	4,067	374,15	1,6980
R143a	84,04	3,83	346,3	1,7930
R125	120,02	3,92	340,85	1,8258
R23	70,01	4,835	299,09	1,7959
R152a	66,0	4,5	386,65	1,4535
R32	52,02	5,83	351,50	1,5581

Таблица 2

Коэффициенты диффузии бинарных композиций ГФУ-хладагентов

Композиция	σ_{ij}, нм	ε_{ij}, К	T_{ij}, К	D_{ij}, см^2/с
R134a/R32	0,4461	271,99	290,12	0,0563
R134a/R125	0,4934	267,80	285,66	0,0356
R125/R32	0,4610	259,60	276,91	0,0479

Здесь: M – молекулярная масса, $P_{кр}$, $T_{кр}$ – соответственно критические давление и температура, ρ – плотность, D_{11} – коэффициент самодиффузии, D_{ij} – коэффициент взаимной диффузии, σ, ε – параметры эффективного потенциала.

УДК 536.412+536.12

КОМПЛЕКСНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАПСОВОГО И ПАЛЬМОВОГО МАСЕЛ

Ф.Н. Шамсетдинов, С.А. Булаев, З.И. Зарипов

Казанский государственный технологический университет
Россия, Казань

Интенсивное развитие новых сверхкритических флюидных технологий обуславливает потребность в научных исследованиях процессов и аппаратов производства биодизельного топлива [1] и знании теплофизических свойств исходных и получаемых веществ в широкой области изменения параметров. Исходным сырьем для получения биодизельного топлива служит растительное масло (рапсовое, пальмовое, хлопковое, соевое и др.). Главное достоинство топлив, получаемых из растительных масел - практически полная биоразлагаемость. С экономической точки зрения наибольший интерес представляет рапсовое и пальмовое масло из-за их сравнительно низкой себестоимости.

Обзор экспериментальных работ по теплофизическим свойствам растительных масел [2-7] показал, что наиболее полно в широком диапазоне параметров представлены исследования термических свойств (плотности) [5-7] и теплопроводности [6].

Практически отсутствует информация о коэффициентах теплового расширения и изотермической сжимаемости. Полную информацию о поведении вещества могут дать исследования комплексные исследования термических коэффициентов α_P и β_T, плотности, теплоемкости. На основе полученных данных становится возможным построение уравнения состояния. Исходя из этого, была сформулирована задача экспериментального исследования термических (коэффициент теплового расширения α_P, плотность ρ) и теплофизических (изобарная теплоемкость C_P) свойств растительных масел в широкой области изменения параметров состояния.

Материалы и методы

В качестве исследуемых веществ выбраны масла: рапсовое гидратированное ГОСТ 1129-93 (n_D^{20}=1.4775; ρ^{20}=921.71 кг/м^3) и пальмовое марки «UNITATA BERHAD 36009 TELUK INTAN PERAK» MALAYSIA (n_D^{40}=1.4576; ρ^{40} =897.04 кг/м^3). Исследования рапсового масла проведены в интервале температур 298-363 К и давлений от 0.098 МПа до 49 МПа, а пальмового масла в интервале температур 313-363 К и давлений от 0.098 МПа до 147 МПа.

Исследования коэффициента теплового расширения α_P выполнены на экспериментальной установке, реализующий метод теплопроводящего калориметра [8] с автоматическим сбором и обработкой информации [9].

Определение плотности проводилось пикнометрическим способом. Для исследований при атмосферном давлении применялись стандартные стеклянные пикнометры (ГОСТ 7465-67) объемом 5мл и 10 мл, а при давлениях до 49 МПа использован металлический пикнометр постоянного объема с микровентилем объемом 2.2 мл

Экспериментальная часть

Для исследования термических и теплофизических свойств масел в интервале температур от 298 К до 363 К и давлений от 0.098 до 147МПа использована базовая

микрокалориметрическая установка, конструкция основных узлов которой подробно описаны в [9,10].

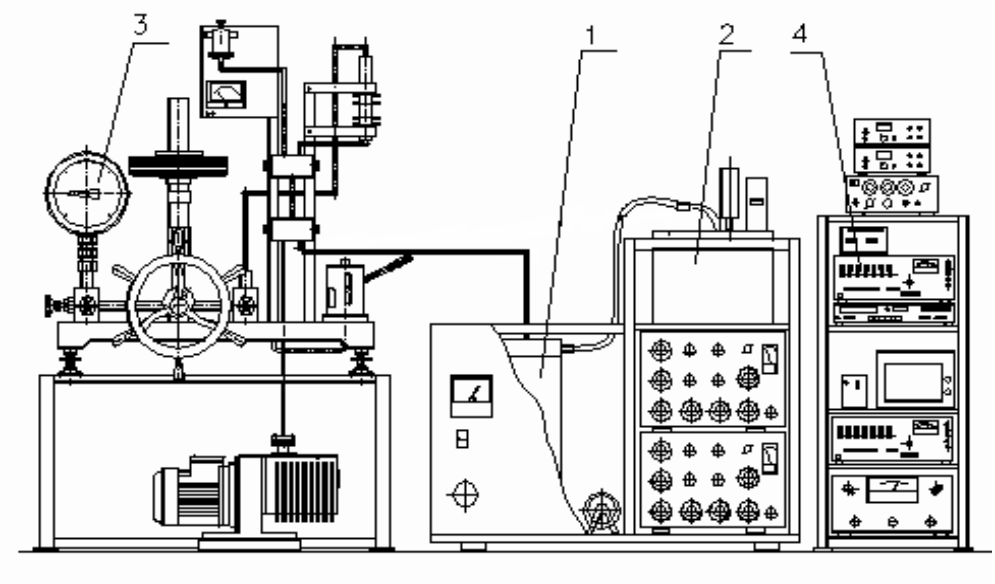


Рис. 1 Базовая экспериментальная установка: *1* – микрокалориметр; *2* – система термостатирования; *3* – система заполнения, создания и измерения давления; *4* – блок регулирования температуры и обработки первичных экспериментальных данных.

Сущность метода измерения заключается в косвенном определении свойств по значению теплового потока, который исходит от ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. При измерении C_P тепловой поток создается за счет поверхностного нагрева термоэлектрической батареи эффектом Пельтье, при измерении термического коэффициента (α_P) - давлением, приложенным к исследуемой жидкости. Расчетные формулы методов измерения и методика изложены в [10,11].

Для подтверждения достоверности исследований ранее были выполнены контрольные измерения коэффициента теплового расширения α_P и теплоемкости *Ср* н-бутилового спирта, марки ХЧ (n_D=1.3995, ρ^{25}=809.5 кг/м^3) в широком диапазоне изменения давлений и температур [11]. Расхождения в среднем не превышают ±2%, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений. Доверительные границы общей погрешности измерения (P=0.95) в соответствии с рекомендациями [12] для коэффициента теплового расширения не превышают ±1% теплоемкости *Ср* ±2%.

Результаты измерений

Результаты комплексных экспериментальных исследований коэффициента теплового расширения и теплоемкости рапсового масла в исследованном интервале температур и давлений представлены на рисунках 2 – 3, пальмового масла на рис.4.

Экспериментальные данные по $\alpha_P=f(p,T)$, полученные в широкой области изменения параметров состояния, позволяют дать оценку особенностям изменения α_P от температуры, давления и состава масел.

С повышением давления во всем интервале изменения температур α_P уменьшаются. Следует отметить, что характерным для исследованных масел является пересечение изотерм α_P, причем точка пересечения изотерм сдвигается в область более низких давлений с увеличением молекулярной массы. Изменение коэффициента теплового расширения в зависимости от температуры носит различный характер. До давления, соответствующего точке пересечения изотерм, с увеличением температуры α_P

увеличивается, далее – уменьшается. Подобное уже отмечалось для *н*-гексана в работах [13,14], где точка пересечения была в районе 70 МПа.

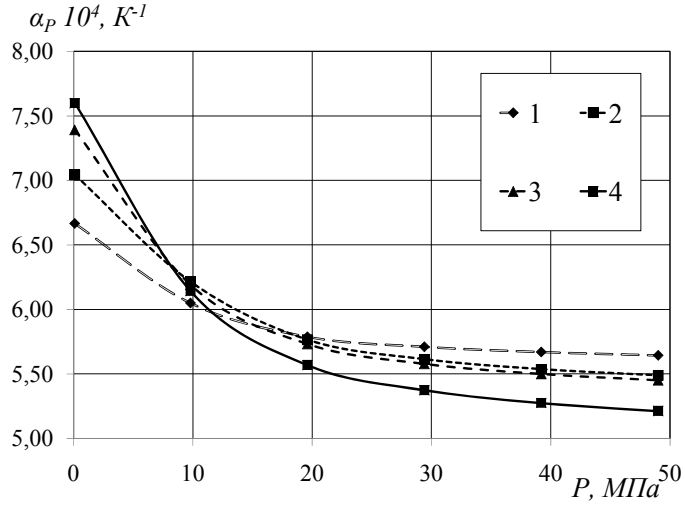


Рис.2 Зависимость коэффициента теплового расширения α_P рапсового масла от давления в интервале температур: 1 – Т=298К; 2 – Т=323К; 3 – Т=348К; 4 – Т=363К

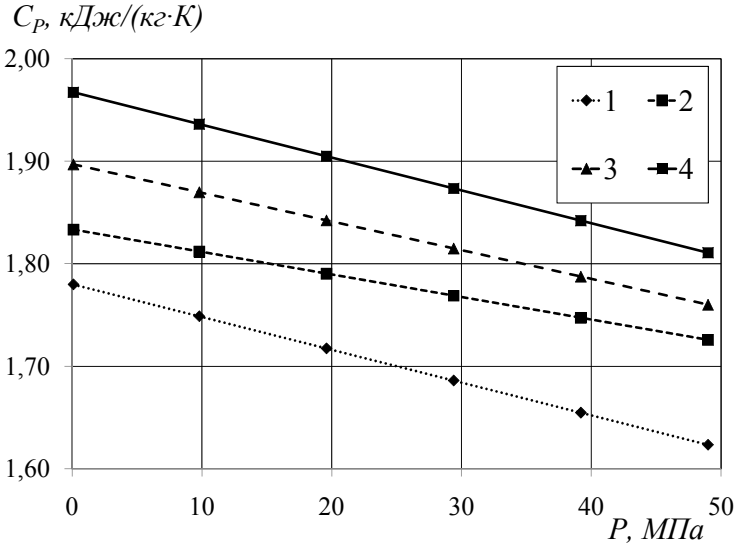


Рис 3. Зависимость изобарной теплоемкости от давления в интервале температур: 1 – 298К; 2 – 323К; 3 – 348К; 4 – Т=363К.

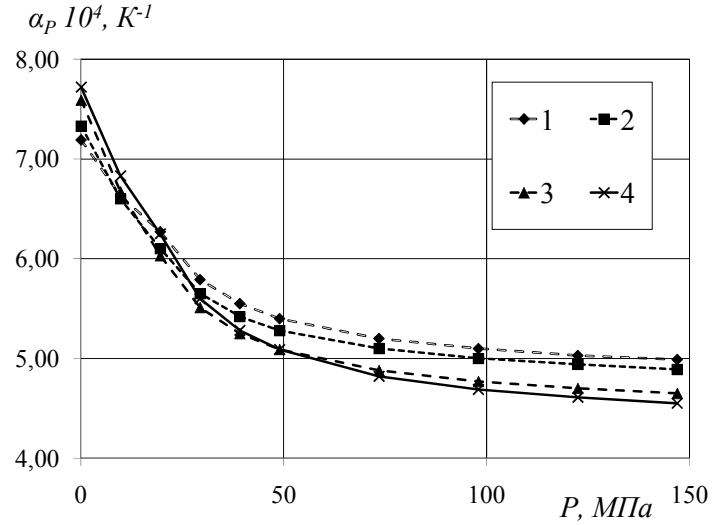


Рис.4. Зависимость коэффициента теплового расширения α_P пальмового

масла от давления в интервале температур: 1 – T=323K; 2 – T=333K; 3 – T=353K; 4 – T=363K

Теплоемкость рапсового масла отличается при атмосферном давлении от данных [4] в пределах ±2%. Полученные зависимости теплоемкости рапсового масла от давления и температуры качественно не отличаются от характера изменения этих свойств у предельных углеводородов: теплоемкость увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ростом давления. Отсутствие экспериментальных данных $C_P = f(P,T)$ других авторов не позволяет провести оценку полученных результатов.

Результаты измерений коэффициентов теплового расширения·были использованы для расчета плотности по формуле:

$$\rho_{(P,T)} = \rho(P,T_R)\, exp \int_{T_R}^{T} \alpha_P dt \,, \qquad (1)$$

где $\rho_{(P,T)}$ и $\rho_{(P,TR)}$ – плотность исследуемой жидкости при давлении P и температуре T и T_R, $м^3/кг$; T_R–опорная температура проведения опытов, К. Плотность $\rho_{(P,TR)}$ рапсового масла при T_R=298K и пальмового масла при T_R=323K в интервале давлений 0,098÷147МПа определены в пикнометре постоянного объема. Отличие $\rho_{(P,T)}$ для пальмового масла от литературных данных [6] составляет в среднем ~ -1,5% и связано с различным составом масел.

Результаты расчетов плотности масел обработаны в виде зависимости:

$$\rho_{(P,T)} = \sum_{i=0}^{1} \sum_{j=0}^{2} a_{i,j} \cdot P_i^i \cdot T_j^j \qquad (2)$$

и приведены на рис.5-6. Значения коэффициентов уравнения (2) приведены в таблице.

Таблица.

Коэффициенты уравнения (2) для расчета плотности масел

Коэффициенты	a_{00}	a_{10}	a_{20}	a_{01}	a_{11}	a_{21}
Рапсовое масло	1078.60	-0.48825	-0.00017	2.5144	-0.01199	$2.15\cdot10^{-5}$
Пальмовое масло	1088.82	-0.61771	$6.62\cdot10^{-5}$	0.914157	-0.00328	$6.32\cdot10^{-6}$

Уравнение (2) описывает расчетные данные во всем интервале температур и давлений с максимальной погрешностью не превышающей ±0,3%.

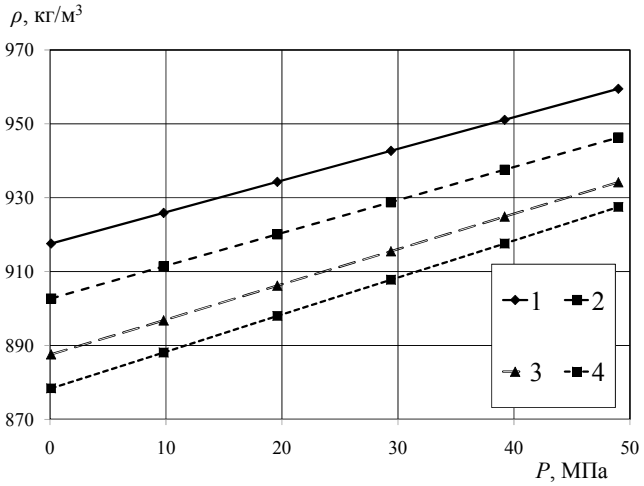


Рис. 4. Зависимость плотности ρ (кг/м^3) рапсового масла от давления P, МПа: 1–298К; 2–323К; 3–348К; 4–363К.

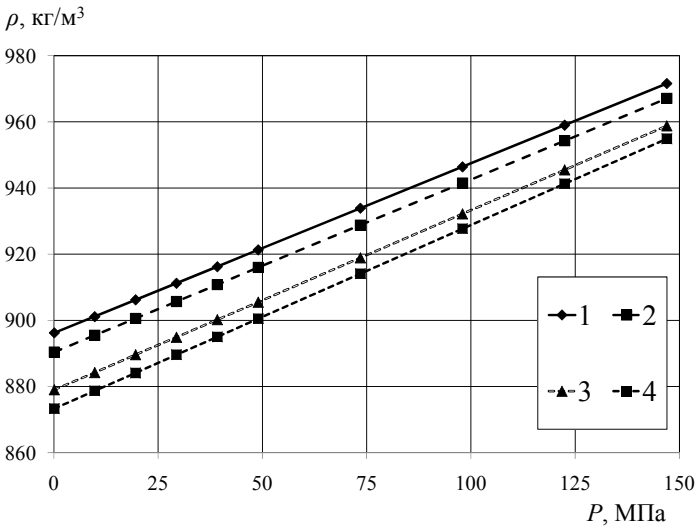


Рис. 5. Зависимость плотности ρ (кг/м^3) пальмового масла от давления P, МПа: 1–323К; 2–333К; 3–353К; 4–363К.

Результаты измерений и расчетов плотности свидетельствуют об удовлетворительном согласии с опытными данными других авторов [2,5]. Отличие в значениях плотности обусловлены различным составом исследованных масел.

Заключение

На экспериментальной установке, реализующий метод теплопроводящего калориметра [8] с автоматическим сбором и обработкой информации [9] измерены значения коэффициентов теплового расширения растительных масел (рапсового и пальмового) в диапазоне давления 0.098–49МПа при температуре 298–363 К и 313–363 К соответственно. Достоверности проведенных исследований подтверждены контрольными измерениями, проведенными ранее [11], в интервале температур 298–363 К и давлений 0.098–147 МПа термических коэффициентов α_P , β_T и Cp *н*-бутилового спирта, которые показали удовлетворительное согласие с литературными данными. Оценка погрешности эксперимента при определении термических коэффициентов составляет соответственно менее 0.98 % и 1.96 %, а теплоемкости не более 2%.

Впервые получены экспериментальные значения коэффициентов теплового расширения и теплоемкости рапсового масла и коэффициентов теплового расширения пальмового масла в интервале температур 298–363 К и давлений 0.098–49МПа и 0.098–147МПа соответственно.

Результаты измерений коэффициентов теплового расширения ·использованы для расчета плотности масел по уравнению (1).

Получены зависимости (2) для расчета $\rho_{(P,T)}$ пальмового и рапсового масла. Погрешности расчета по данному выражению не превышают ±0,3%, что сопоставимы с погрешностью измерения этих свойств.

Работа выполнена при поддержке: Роснауки, госконтракт №02.740.11, и РФФИ, грант № 09-03-12135.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Яруллин Р.С.* Перспективы использования суб-и сверхкритических флюидных сред при получении биодизельного топлива СКФ-ТП. 2006, Т.1, №1, С.66-76.
2. *Timms R.E.* Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. // JAOCS. 1985. Vol.62. № 2. P.241.
3. *Noureddini H., Teoh B.C. and Clements L.D.* Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids // JAOCS. 1992. Vol.69. №12. P.1184.
4. *Coupland J. N.* Physical Properties of Liquid Edible Oils // JAOCS. 1997. Vol.74, № 12. – P.1559-1564.
5. *Acosta G.M., Smith Jr. R.L. and Arai K.* High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol.41. P.961-969.
6. *Werner M., Baars A., Eder C. and Delgado A.* Thermal Conductivity and Density of Plant Oils under High Pressure // J. Chem. Eng. Data. 2008. Vol.53. P.1444–1452.
7. *Guignon B., Aparicio C., Sanz P.D.* Volumetric Properties of Sunflower and Olive Oils at Temperatures between 15 and 55°C under Pressures up to 350MPa // High Pressuer Research. 2009. Vol.29. №1. P.38-45.
8. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Изд-во иностр.лит., 1963. 477с.
9. *Зарипов З.И., Бурцев С.А., Гаврилов А.В.* Определение теплофизических свойств галогензамещенных углеводородов в теплопроводящем калориметре// ТВТ. 2004. Т.42. № 4. С.313.
10. *Гаврилов А.В., Зарипов З.И., Булаев С.А., Мухамедзянов Г.Х.* Термические свойства непредельных углеводородов при давлениях до 147 МПа // Химия и комп. моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 10. С.55-59.
11. *Зарипов З.И., Бурцев С.А., Гаврилов А.В., Булаев С.А., Мухамедзянов Г.Х.* Термические и калорические свойства н-бутилового спирта // Вестник КГТУ(КХТИ). 2002. №1-2. С.208-212.
12. ГОСТ 8.310-90. ГСИ. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения. М.: Изд-во стандартов. 1990. С.13.
13. *Pruzan Ph.* Thermophysical properties of liquid n-hexane at temperatures from 243 to 473 K and pressures at to 500 MPa // J. Chem. Termodyn. 1991. Vol.23. P.247-259.
14. *Randzio S. L.* Thermal expansivities of n-hexan, n-hexanol and their mixtures over the temperature range from 303 K to 503 K at pressure ap to 400 MPa // J. Therm.Anal. 1992. Vol.38. P.1959-1963.

УДК 541.11

КОМПЬЮТЕРНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ

Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С..

Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России
Екатеринбург, Россия

Жидкие легкоплавкие сплавы системы свинец-висмут являются перспективными теплоносителями для применения в ядерных энергетических установках.

В данной работе изучалось давление паров над эвтектическим расплавом свинец-висмут.

Исследование выполнено с применением метода термодинамического моделирования с помощью программного комплекса TERRA [1].

Термодинамическое моделирование (ТДМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Использование ТДМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений. Это дает возможность эффективно изучать термохимические процессы, прогнозировать результаты высокотемпературных взаимодействий, резко сокращать сроки и снижать стоимость исследований, успешно систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию.

Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется максимизацией энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ q. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики:

1. Из всех допустимых значений молей M_q индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;

2. Из всех допустимых значений энергии U_i вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Составными частями системы являются все возможные и существующие вещества в различных агрегатных состояниях, образующиеся из элементов, включенных в состав изучаемой системы. Компонентами термодинамической системы называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы. Число компонентов равняется числу веществ, присутствующих в системе, минус число связывающих эти вещества независимых реакций.

При ТДМ конденсированными индивидуальными веществами принимаются соединения с кратным числом образующих их атомов. Вещества с дробными стехиометрическими коэффициентами считаются растворами. В состав конденсированных фаз входят соединения в твердом (кристаллическом или аморфном) и жидком состояниях. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются различающимися составными веществами. Составными частями газовой фазы являются молекулы, радикалы, атомы, ионы и электронный газ.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объем V, энтропия S, внутренняя энергия U, энтальпия H, энергия Гельмгольца F (F = U - TS), энергия Гиббса G (G = H - TS); интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление P, термодинамическая температура T, концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Для того чтобы представить в явном виде любую термодинамическую систему следует задать два независимых параметра из числа V, S, U, H, P, T, F, G и полный исходный химический состав системы. При этом каждая пара независимых параметров будет определять характеристическую функцию - «функцию состояния термодинамической системы соответствующих термодинамических параметров, характеризующуюся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы».

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум ее характеристической функции. При независимых параметрах P и T характеристической функцией является свободная энергия Гиббса G, а минимум этой энергии системы (G_{min}) является критерием достижения равновесного состояния; при параметрах U и V для изолированной системы характеристической функцией является энтропия S, а максимум энтропии системы Smax является критерием достижения равновесного состояния.

При создании алгоритма расчета в данном программном комплексе TERRA приняты следующие допущения математической модели:

- рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой;
- анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), отделенных видимыми границами;
- присутствие газовой фазы в системе обязательно;
- все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы;
- газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твердых) фазах отсутствует; конденсированные вещества могут отсутствовать;
- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов;
- индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами;
- вещества с одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений;
- объем конденсированных компонентов пренебрежимо мал.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси (M_q, моль/кг), температура T и давление P:

$$S = \sum_{i=1}^{K}[S_i^0(T) - R_0 \ln\frac{R_0 T}{V} M_i] \cdot M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^0(T) M_r + \sum_{N}\sum_{m=1}^{Nm}[S_m^0(T) - R_0 \ln\left(M_m \Big/ M_{Nm}\right)] \cdot M_m \Rightarrow S_{\max}$$

где M_i, M_r, M_m, S_i^0, S_r^0, S_m^0 - число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (r) фазах и в растворе (m) соответственно; k, R, N - количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно; N_m – количество вещества в m-том конденсированном растворе; V - объем; R_0 - универсальная газовая постоянная.

Удельный объем V, как и внутренняя энергия U при этом остаются независимыми переменными, так как условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:

dV= 0 и dU= 0 или V= const и U= const.

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U - \sum_{i=1}^{K} U_i M_i - \sum_{r=1}^{R} U_r M_r - \sum_{N} \sum_{m=1}^{Nm} U_{Nm} M_{Nm} = 0$$

,

где U_i, U_r, UN_m – полная внутренняя энергия конденсированных веществ, отнесенная к одному молю и включающая в себя энтальпию образования:

$$U = \int_{T_0}^{T} C_{V\varepsilon} dT + \Delta H_f{}^0(T_0)$$

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_j + \sum_{i=1}^{K} \nu_{ji} M_i + \sum_{r=1}^{R} \nu_{jr} M_r + \sum_{N} \sum_{m=1}^{Nm} \nu_{jNm} M_{Mn} = 0$$

где bj - мольное содержание j-го химического элемента в системе; v_{ji}, v_{jr}, v_jN_m - числа атомов j-го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{i=1}^{K} q_{ei} M_i = 0$$

где q_{ei} - кратность ионизации i-го компонента (для электронного газа qei= -1).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов:

$$pV - R_0 T \sum_{i=1}^{K} M_i = 0$$

где p - давление.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функции Лагранжа. Для вычислений используют метод последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Программный комплекс TERRA предусматривает следующие возможности:

- задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин: P (давление), V (удельный объем), T (температура), S (энтропия), H (энтальпия), U (внутренняя энергия);
- проведение расчета равновесного состояния термодинамической системы произвольного элементного состава;
- включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных;
- определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две ее характеристики (например: P и T; V и T; I и P и т.д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями - энтропией и энтальпией.

В программном комплексе TERRA предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН, национальном бюро стандартов США, опубликованные в ряде справочников, а также рассчитанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

При термодинамическом моделировании приняты следующие условия и допущения:

1) система равновесна и изолирована;

2) содержание исходных материалов в ней соответствует соотношению масс металла и газа при стационарном проведении реального процесса;

3) общее давление и интервал изменения температур соответствуют условиям реального процесса;

4) в системе могут существовать две конденсированные фазы растворов, а также фазы отдельных веществ.

5) содержание исходных материалов и продуктов взаимодействия, температура и давление в любой точке объема системы одинаковы, т.е. отсутствуют какие-либо градиенты распределения;

6) растворимость газов в конденсированных фазах, а также межфазную энергию не учитывали.

Моделирование проводили в среде аргона при общем давлении 10^5Па. Исследования выполнялись в температурном интервале от 380 до 780К для системы 43,8%Pb – 56,2%Bi (мол.). При моделировании учитывались термодинамические свойства чистых веществ и соединений: газообразные Pb, Bi, Pb_2, Bi_2, Bi_3, Bi_4, Ar; конденсированные Bi, Pb, PbBi, $PbBi_7$, Pb_3Bi, Pb_3Bi_4, Pb_3Bi_5, Pb_3Bi_7.

Получены температурные зависимости давления паров компонентов газовой фазы Bi, Pb, Bi_2, Pb_2, Bi_3, Bi_4 над расплавом (рис.).

Парциальные давления всех компонентов пара растут в температурном интервале от 380 до 750К.

Наиболее значимыми компонентами являются пары Pb и Bi. При температуре 780К их парциальные давления превышают 10^{-8} атм. Висмут испаряется из расплава в виде Bi_2, Bi_3, Bi_4. Содержание в газовой фазе Bi_2 не превышает содержания паров Bi. При 773К парциальное давление Bi_2 составляет $8{,}71*10^{-9}$ атм, Bi_3 – $4{,}8*10^{-12}$ атм, Pb_2 –10^{-14} атм, Bi_4 – $7{,}08*10^{-11}$атм.

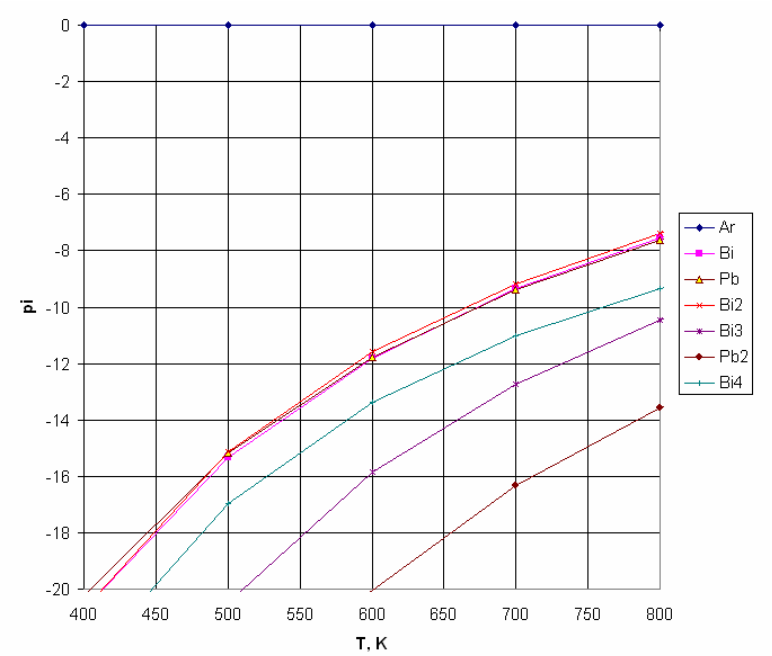


Рис. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы.

Литература.

1. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием расплавов. Челябинск. Изд-во ЮУрГУ. 2002.

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

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

30 ноября–2 декабря 2010 года

Сборник трудов конференции

Компьютерная верстка

И.В. Баранов

Е.В. Тамбулатова

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 26.11.2010. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 39,12. Печ. л. 39,26. Уч.-изд. л. 39,0
Тираж 150 экз. Заказ № С 77

СПбГУНиПТ. 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9
ИИК СПбГУНиПТ. 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9