

## ВТОРАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

28 – 30 ноября 2012 года

Санкт-Петербург 2012 Комитет по науке и высшей школе Санкт-Петербурга

Международная академия холода

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Институт холода и биотехнологий



ВТОРАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

## «СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ»

28 – 30 ноября 2012 года

Сборник трудов конференции

Санкт-Петербург 2012 УДК 004; 53; 54; 531; 532; 535; 536; 538; 539; 541; 544; 546; 550; 551; 577; 621; 623; 624; 629; 643; 664; 665; 666; 669; 678; 699 ББК 22.36; 31.3; 31.31; 31.32; 38.113

Вторая Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ».

28 – 30 ноября 2012 г.: Сборник трудов конференции. – СПб.: НИУ ИТМО, 2012. – 494 с.

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

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

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

Рекомендованы к изданию научно-техническим советом университета

### СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Ивлиев А.Д.

Флёров И.Н. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН И ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ15
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	Флёров И.Н.
Вертоградский В.А. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ПРАВИЛА МАТИССЕНА ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ - СКОРЕЕ ПРАВИЛО, НЕЖЕЛИ ИСКЛЮЧЕНИЕ	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ22
ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ПРАВИЛА МАТИССЕНА ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ - СКОРЕЕ ПРАВИЛО, НЕЖЕЛИ ИСКЛЮЧЕНИЕ	Вертоградский В.А.
Иванов В.А., Большев К.Н., Каминский В.В. АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РАБОТ ЛАБОРАТОРИИ ТЕПЛОФИЗИКИ ИФТПС СО РАН	ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ПРАВИЛА МАТИССЕНА ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ - СКОРЕЕ ПРАВИЛО, НЕЖЕЛИ ИСКЛЮЧЕНИЕ
АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РАБОТ ЛАБОРАТОРИИ ТЕПЛОФИЗИКИ ИФТПС СО РАН	Иванов В.А., Большев К.Н., Каминский В.В.
Липаев А.А. ДЛЯ ЧЕГО НЕОБХОДИМО ИССЛЕДОВАТЬ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РАБОТ ЛАБОРАТОРИИ ТЕПЛОФИЗИКИ ИФТПС СО РАН26
ДЛЯ ЧЕГО НЕОБХОДИМО ИССЛЕДОВАТЬ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	Липаев А.А.
Лепешкин А.Р. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ	ДЛЯ ЧЕГО НЕОБХОДИМО ИССЛЕДОВАТЬ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ28
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ	Лепешкин А.Р.
Булат Л.П. УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ40
УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ	Булат Л.П.
Буравой С.Е., Курепин В.В., Платунов Е.С. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В МОНОТОННОМ РЕЖИМЕ <sup>.</sup> ИСТОРИЯ	УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ42
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В МОНОТОННОМ РЕЖИМЕ- ИСТОРИЯ	Буравой С.Е., Курепин В.В., Платунов Е.С.
РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ	ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В МОНОТОННОМ РЕЖИМЕ: ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

### СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ №1. МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ И СРЕДСТВА АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ Председатель – д.т.н., профессор Баранов Игорь Владимирович Секретарь – Стерликова Дарья Владимировна

Шарков А.В., Кораблев В.А., Макаров Д.С., Макаров С.Л.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ 52

Беляев В.П., Мищенко С.В., Беляев П.С.
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВЛАГИ В ТОНКИХ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ОРТОТРОПНЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
Мищенко С.В., Пономарев С.В., Гуров А.В., Дивин А.Г., Балабанов П.В., Дивина Д.А.
ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАБОТ ПО ВЫБОРУ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ57
Дивина Д.А., Пономарев С.В., Дивин А.Г.
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРНОГО РЕЖИМА ТРЕТЬЕГО РОДА
Симанков Д.С.
ПРИБОР "РЕЖИМ-1" ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ69
Старостин А.А., Горбатов В.И., Смотрицкий А.А., Ямпольский А.Д., Скрипов П.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ73
Гурашкин А.Л., Ермаков Г.В., Скрипов П.В., Старостин А.А., Ямпольский А.Д.
ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ ОПТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ74
Бондаренко А., Евсеева Л.Е., Танаева С.А.
АВТОМАТИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИБОРЕ ИТ-λ-400 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКОНТРОЛЛЕРА80
Большев К.Н., Иванов В.А., Лебедев М.П., Степанов А.А., Каминский В.В., Соловьев С.М.
ПРИМЕНЕНИЕ БАРОРЕЗИСТОРОВ ИЗ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
Большев К.Н., Иванов В.А., Степанов А.А., Тимофеев А.М., Елисеев А.Б.
РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ОСНОВАНИИ ФУНДАМЕНТА СТАДИОНА «ТРИУМФ», Г. ЯКУТСК
Гусейнов Г.Г.
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И АГРЕССИВНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ Ошибка! Закладка не определена.
Полунина Н.Ю., Рогов И.В.
МЕТОД И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОМПЛЕКСНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ102
Давыдов В.В., Колыхалин В.М.
АДАПТИВНАЯ ОЦЕНКА ШЛАМА В СТАЦИОНАРНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ

Попов О.Н., Майникова Н.Ф.

МНОГОМОДЕЛЬНЫЙ МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ
Мочалин С.Н.
АВТОМАТИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТФС ТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ112
Артюхина Е.Л., Мищенко С.В.
ПОЛИГАРМОНИЧЕСКИЙ МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ
Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э., Заричняк Ю.П.
ОЦЕНКА РОЛИ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ОСЛАБЛЯЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ114
Заричняк Ю.П., Примаков К.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ДИФФУЗИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТВЁРДОФАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ121
Рытова Е.В., Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б.
МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ФРЕОНОВ122
Кректунов О.П., Данин В.В.
СТАТУС-КВО ДИНАМИКИ СВОБОДНО-КОНВЕКТИВНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
Васильев С.О., Васильев Д.О.
ЗОНДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ125
Данин В.В.
ОБ ОПЫТЕ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
Карташев А.В., Бондарев В.С.
НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА
Пудовкина Е.В.
МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ 
Новиков С.В., Бурков А.Т.
ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭДС ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ПРИНЦИПЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ 1299
Казарцев Я.В., Матюшин Ю.Н., Воробьёв А.Б.
ЭТАЛОННЫЙ КАЛОРИМЕТР РАСТВОРЕНИЯ И РЕАКЦИЙ1388

Сиваков И.А., Пилипенко Н.В., Гладских Д.А.
РЕШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ1399
Ивановский В.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ФЛУКТУАЦИЯМ1466
Grechishcheva E.S., Motenko R.G.
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИБОРА ИТС-LC-10 ПРИ РАБОТЕ С МЕРЗЛЫМИ ГРУНТАМИ
Гусейнов Г.Г.
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ Ошибка! Закладка не определена.8
Начев Н., Василев М., Атанасов Н.
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ В БОЛГАРИИ
Савченко И.В., Станкус С.В.
МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ171
Азима Ю.И.
МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОРМЫ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ172
Лаптев Ю.А., Ушакова А.К., Цветков О.Б.
К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ЖИДКИХ ЗЕОТРОПОВ173
Филатова А.Г., Дивин А.Г., Беляев П.С., Дивина Д.А., Дерябина М.А., Петрашева М.А.
ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО И МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ176
Шабалдин А.А., Прокофьева Л.В., Константинов П.П.
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ДИАПАЗОНЕ 85-350 К И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
Никитин А.А., Крылов В.А., Любимцев А.С.
РАСЧЕТ ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА В ПРОГРАММЕ ELCUT 189
Фомин А.А., Попов В.Д.
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ195
Карпузова Н.В., Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Арутюнов А.Б.

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ФРЕОНОВ И ИХ СМЕСЕЙ196
Балабанов П.В.
МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЕМОСОРБЕНТОВ В ФОРМЕ БЛОКОВ С КАНАЛАМИ В ПРОЦЕССЕ ХЕМОСОРБЦИИ
Черепахина А.А., Дмитриев О.С., Кириллов В.Н.
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ2033
Савенков А.П., Мордасов М.М., Чечетов К.Е., Цветкова Е.А.
БЕСКОНТАКТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ205
Савенков А.П., Мордасов М.М., Башмакова М.С., Ефимова Е.В.
ПНЕВМОАКУСТИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В КОНТРОЛЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ207
Лепешкин А.Р.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ209
Лепешкин А.Р.
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ЗЕМЛИ
Заричняк Ю.П., Чаплыгин В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БЕЗДЕФЕКТНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МСУНТ217
Полунина Н.Ю.
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА
Магунов А.Н., Амеличкина А.С., Лапшинов Б.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZNO, GAAS, GAP, ZNSE И АЛМАЗА IIA МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ2244
Мурашев С.В.
КОСВЕННАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ ВО ВРЕМЯ ХРАНЕНИЯ С ИК-КОНТРОЛЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ СО2
Чернышова Т.И., Каменская М.А.
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ228
A A O M

Антонов А.О., Майникова Н.Ф.

МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ
Лаптев Ю.А., Ушакова А.К., Цветков О.Б.
МЕТОД КОАКСИАЛЬНЫХ ЦИЛИНДРОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ЗЕОТРОПНЫХ ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ239
Данин В.В.
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА240
Градов О.В., Нотченко А.В.
КАРТИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА В NIR-HDRI-ТЕРМОГРАФИИ В CMOS- ЛАБОРАТОРИЯХ НА ЧИПЕ
Колыхалин В.М.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИНВЕРСИЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ДИАГНОСТИКИ ОСТАТКА НЕФТЕПРОДУКТА В РЕЗЕРВУАРЕ
Рыков А.В., Рыков С.В.
МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, УЧИТЫВАЮЩЕГО ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ252
Мешков В.В., Ивлиев А.Д.
МОДУЛЯТОР ТЕПЛОВОГО ИЗУЧЕНИЯ258
Ивлиев А.Д., Векшин И.М., Куриченко А.А.
ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ В УСТАНОВКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН
Гой С.А.
СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ФАЗЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ
Юрина С.О.
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Горчханов В.Г., Кегадуева З.А., Фокин Л.Р.
КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР 262
Борисенко К.Ю.
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МОНИТОРИНГ ГРУНТОВ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСА ИРС-1
Лисин С.К., Федотов А.И.
ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ И КОНТРОЛЯ В ТЕХНИКЕ

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

Председатель – д.т.н., профессор Буравой Семен Ефимович Секретарь – Палешко Вероника Олеговна

Липаев А.А., Липаев С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ МЕТОЛОВ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ......266 Барбин Н.М., Овчинникова И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ Новичков М.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ОБРАЗЦЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ.....273 Кацуба Д.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Никулин С.С., Балашов А.А. О ЗАКОНЕ ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕРНОМ Бухович Е.В., Магомадов А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА И Иванов Д.В., Ярцев В.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА И ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛИТ Ермишкин В.А., Минина Н.А., Новиков И.И. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ Бондарев В.С., Михалёва Е.А., Горев М.В., Флёров И.Н. ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ В Федоров А.В., Лисицын А.Н., Тагиев Ш.К., Ефимов А.В. О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, РАСТИТЕЛЬНЫХ 

Егоров В.И., Сабирова Д.М., Баулин Н.А., Марова А.А.
ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ
Алёшичев С.Е., Балюбаш В.А., Назарова В.В.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫПУЧИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
Зайцев А.В., Кудашов В.Н., Кудашова Н.В.
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАСЧЁТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИОПРОДУКТОВ
Грехова Т.А., Зайцев А.В.
РАСЧЁТ СВОЙСТВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ ЕГО РЕГАЗИФИКАЦИИ
Заричняк Ю.П., Примаков К.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДИФФУЗИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КОМПОНЕНТОВ
Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИ СМЕСЕЙ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ И ПРИРОДНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ
Попович А.Н., Гончаров В.В.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

### 

Кудрявцев Е.М., Лебедев А.А., Покрасин М.А., Ляховицкий М.М., Рощупкин В.В.
НАБЛЮДЕНИЕ МЕДЛЕННЫХ УЕДИНЕННЫХ УПРУГИХ ВОЛН И ЗАВИСИМОСТИ ИХ ДИСКРЕТНЫХ СКОРОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В НИТИНОЛЕ
Прозорова Э.В.
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИИ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ
Гончарук К.О., Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б., Рытова Е.В., Мищенко С.В.
НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБОБЩЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФРЕОНОВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА
Волосников Д.В., Старостин А.А., Шангин В.В., Скрипов П.В.
ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ИМПУЛЬСНО НАГРЕТЫХ МАСЛАХ И ТОПЛИВАХ
Косенков Д.В., Панфилович К.Б., Бударин П.И., Пальцев А.В.
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПИЛЕНА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
Михалева Е.А., Флёров И.Н.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДНЫХ ФЕРРОИКАХ
Мельников Г.А., Игнатенко Н.М., Пьянков Е.В., Буданов А.Н., Лях Е.Г., Николаенко А.Г.
АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ
Никитин А.А.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ
Рыков А.А., Кудрявцева И.В., Рыков В.А.
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ R218, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ
Стерликова Д.В., Любимцев А.С.
АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕПЛОИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ В ПРОГРАММЕ «ELCUT»
Баранов И.В., Палешко В.О.
РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### Мешков В.В., Фокин Л.Р.

### ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АТОМОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ...381

Колесников Б.П.
АППРОКСИМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ПРОВОДИМОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ
Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мельников В.Г., Мелихов Ю.Ф.
КОЭФФИЦИЕНТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ
Нефедова И.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕЛИНЕЙНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ395
Петрик Г.Г.
О ДВУХ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СЕМЕЙСТВАХ НОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ
Дорняк О.Р., Аль Сарраджи С.Х.М., Усачев А.М.
ДИНАМИКА СОРБЦИОННОГО УВЛАЖНЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ
Касенов Б.К., Абильдаева А.Ж., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Куанышбеков Е.Е.
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХРОМИТО – МАНГАНИТА ЛАНТАНА ЛИТИЯ
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Куанышбеков Е.Е., Давренбеков С.Ж.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАНГАНИТО-ФЕРРИТА НЕОДИМА МАГНИЯ400
Минбаева Б.Д., Хайдаров К.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ401
Хайдаров Б.К., Хайдаров К.
ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРУ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА406
Петухов Д.В., Рогов Б.А.
К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
Цветков О.Б., Лаптев Ю.А.
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ ЛЕННАРД-ДЖОНСА ДЛЯ ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ41415
Цветков О.Б., Лаптев Ю.А.
ИНТЕГРАЛЫ СТОЛКНОВЕНИЙ В КОНТЕКСТЕ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ МНОГОАТОМНОГО РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА ТРИФТОРЭТАНА

Тамбулатова Е.В., Сергеев С.В.
СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИБЛИЖЕННО АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И В ВИДЕ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ41718
Гусейнов Г.Г.
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ 418
Гусейнов Г.Г.
КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЖИДКОСТЕЙ425
Никулин С.С.
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ431
Лебедев А.А., Зотов С.Д., Кудрявцев Е.М.
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ШЛИРЕН-МЕТОДА В СТЕКЛЕ432
Заричняк Ю.П., Чаплыгин В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОУСНТ438
Шишкин Н.Е., Терехов В.И.
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССООБМЕНА КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СТРУЕ ВОЗДУХА445
Николаев Л.К., Круподёров А.Ю., Николаев Б.Л.
СТРТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА «ЛЕТО» ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ455
Николаев Л.К., Денисенко А.Ф., Николаев Б.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО – МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСИ МОРОЖЕНОГО «СЛИВОЧНОЕ»456
Асач А.В., Новотельнова А.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНИКИ457
Новотельнова А.В., Асач А.В.
ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ СИЛОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ458
Ханнанов Б.Х., Головенчиц Е.И., Санина В.А., Залесский В.Г.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ – МАНГАНИТОВ 459
Каверин А.М., Байдаков В.Г., Панков А.С.
ТЕМПЕРАТУРА ДОСТИЖИМОГО ПЕРЕГРЕВА И ПРЕДЕЛЬНЫЕ РАСТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭТАН-МЕТАН
Каверин А.М., Байдаков В.Г., Хотиенкова М.Н., Андбаева В.Н., Гришина К.А.
ВЛИЯНИЕ АЗОТА И ГЕЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАНА И ЭТАНА

Арыков А.К.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПРИ ВАКУУМНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ462
Лапардин Н.И., Геллер В.З.
ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР И ВЯЗКОСТЬ СМЕСИ СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 32 И ХЛАДАГЕНТА R404A
Костин А.О., Румянцева Е.Д., Волков Д.П., Коваленко А.Н.
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ БЕТОНОВ
Лепешкин А.Р.
О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
Гусейнов Г.Г., Гусейнов Г.Г.
ОБ АНОМАЛИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ475
Минина Н.А., Ермишкин В.А., Новиков И.И.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ480
Новиков И.И., Рощупкин В.В., Покрасин М.А., Кольцов А.Г., Ляховицкий М.М., Минина Н.А., Чернов А.И., Соболь Н.Л.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИКЕЛИДА ТИТАНА4867

#### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

### МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН И ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

#### А.Д. Ивлиев

### ФГАОУ ВПО РГППУ, Екатеринбург, Россия

#### ad\_i@r66.ru

**Введение.** В настоящее время для измерения теплофизических характеристик материалов при повышенных температурах используются два метода: температурных волн и импульсный [1, 2]. Стационарные методы применяются в этих случаях реже, поскольку они требуют больших по размеру образцов, вследствие этого возникают значительные радиационные потери и погрешности измерения.

Метод температурных волн связан с оценкой параметров температурной волны, возбужденной в образце. В частности, оценивается сдвиг фазы колебаний температуры в некоторой точке образца по отношению к фазе колебаний теплового потока, возбуждающего эту волну. В импульсном методе расчет температуропроводности *а* производится на основании измерения времени распространения теплового импульса через образец.

Оба рассматриваемых метода относятся к классу нестационарных. Однако метод температурных волн используется, как правило, в квазистационарном режиме, т.е. тогда, когда средние температуры различных точек образца в процессе измерения достигают стационарных (не изменяющихся со временем) значений. Импульсный метод – чисто нестационарный. Тем не менее, его эффективное применение возможно лишь в том случае, когда начальная температура исследуемого образца достигает стационарного значения. В целом, на проведение измерений метод температурных волн требует бо́льшего времени, чем импульсный метод.

В дальнейшем для определенности, мы будем рассматривать оба метода в применении к плоским образцам, через которые от одной плоской поверхности к другой распространяются тепловые возмущения (см. рис. 1). Анализу подвергнем следующие типы погрешностей (неопределенностей) измерений: методические и шумовые (обусловленные действием помеховых сигналов в тракте обработки информации).



Рис.1. Одномерная тепловая модель

**Методические погрешности** играют существенную роль в обоих методах. Дело в том, что использование строгой теории связано с появлением большого числа переменных, с необходимостью экспериментального их определения. Естественно, что такой подход сопровождается и значительными аппаратурными погрешностями. Можно, тем не менее, определить такие условия, при которых, измеряя сравнительно небольшое число параметров, можно рассчитать искомую величину (температуропроводность) с высокой точностью, недоступной для других методов. Иными словами, в импульсном методе и в методе температурных волн используются приближения (аппроксимации), справедливые не всегда. Рассмотрим более подробно оба метода.

Метод температурных волн. На левую плоскую поверхность образца (см. Рис. 1) воздействует тепловой поток q(t), изменяющийся по периодическому закону

$$q(t) = \overline{q} + \Delta q(t), \qquad (1)$$

где  $\overline{q}$  – постоянная и  $\Delta q(t)$  – переменная составляющие теплового потока, t – время. Температура  $\theta(t)$  второй (правой) поверхности образца также может быть представлена в виде

$$\theta(t) = \theta + \Delta \theta(t), \qquad (2)$$

где  $\overline{\theta}$  – постоянная и  $\Delta \theta(t)$  – переменная составляющие.

При малых амплитудах колебаний температуры  $\Delta\theta <<\theta$  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  $\varphi$  по отношению к колебаниям теплового потока  $\Delta q(t)$  и имеющие амплитуду  $\Delta\theta$ .

Фазу сигнала можно вычислить по следующей формуле:

$$tg \varphi = \frac{Bi_1 Bi_2 (b_1 - b_2) - 2\frac{k}{\sqrt{2}} (Bi_1 + Bi_2) b_4 - k^2 (b_1 + b_2)}{Bi_1 Bi_2 (b_1 + b_2) + 2\frac{k}{\sqrt{2}} (Bi_1 + Bi_2) b_3 + k^2 (b_1 - b_2)},$$
(3)

где

$$k^2 = \frac{\omega l^2}{a} = Pd \tag{4}$$

- число Предводителева;

$$Bi_1 = \frac{\alpha_1 l}{\lambda}, \ Bi_2 = \frac{\alpha_2 l}{\lambda}$$
 (5)

- числа Био;

$$\alpha_1 = 4\varepsilon\sigma\overline{\theta}_1^3(l) + \frac{\lambda_c}{L_1}, \ \alpha_2 = 4\varepsilon\sigma\overline{\theta}_2^3(l) + \frac{\lambda_c}{L_2} \tag{6}$$

- коэффициенты теплообмена;

$$b_1 = \operatorname{sh}\frac{k}{\sqrt{2}}\cos\frac{k}{\sqrt{2}}, \ b_2 = \operatorname{ch}\frac{k}{\sqrt{2}}\sin\frac{k}{\sqrt{2}}, \tag{7}$$

$$b_3 = \operatorname{ch} \frac{k}{\sqrt{2}} \cos \frac{k}{\sqrt{2}}, \ b_4 = \operatorname{sh} \frac{k}{\sqrt{2}} \sin \frac{k}{\sqrt{2}}.$$

– безразмерные коэффициенты;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности пластины (исследуемого образца);  $\lambda_c$  – эффективный коэффициент теплопроводности среды, в которой находится пластина (образец);  $\overline{\theta}_1$  и  $\overline{\theta}_2$  – средние температуры первой и второй поверхностей образца;  $L_1$  и  $L_2$  – расстояния от первой и второй поверхностей образца до соответствующих (ближайших) границ ячейки, в которой находится образец. Результат (3) достаточно сложен для практического использования. Однако при малых

теплообменах

$$Bi_1 \approx Bi_2 = Bi \le 0.01 \tag{8}$$

и при

$$k \ge 1,6 \tag{9}$$

величина сдвига фаз практически не зависит от теплообмена на границах образца. Изменение числа Био от 0 до 0,01 при условии (9) приводит к изменению сдвига фаз не более, чем на 1%. В этих условиях можно вместо (3) использовать простую аппроксимацию [2, 3]

$$\varphi = -\left(\frac{\pi}{4} + \frac{k}{\sqrt{2}}\right). \tag{10}$$

Отрицательный знак ф свидетельствует о запаздывании температурной волны. Обычно знак не принципиален, потому формулу (10) записывают

$$k = \sqrt{2} \left( \left| \varphi \right| - \frac{\pi}{4} \right), \tag{11}$$

откуда, зная взаимосвязь (4) можно вычислить температуропроводность

$$a = \frac{\omega l^2}{k^2} \,. \tag{12}$$

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 [2]. Ее анализ показал, что и в двухмерном случае возможно применение рассмотренной выше адиабатной одномерной теории, если

$$Bi < 0,012; k > 2,5.$$
 (17)

Введенное ограничение на величину числа Био является причиной того, что толщина образца должна быть достаточно малой (5). 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 ситуации, когда это ограничение создает существенные проблемы, например, в случае исследования свойств веществ с крупными неоднородностями.

Таким образом, в условиях малого теплообмена (17) модель позволяет существенно упростить процесс измерения. Практически он становится такой же, что и в рамках одномерной модели. Для вычисления a необходимо экспериментальным путем найти значения  $\varphi$  в одной (центральной) точке второй поверхности образца. В этом случае измерения будут сопровождаться и наименьшей аппаратной ошибкой. Естественно, что кроме сдвига фаз для расчета температуропроводности необходимо еще знать (12) толщину образца l и частоту температурной волны  $\omega$ . Эти переменные, как правило, могут быть измерены с высокой точностью стандартными методами.

Двухмерная методика [2] позволяет провести измерения и тогда, 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. Понятно, что подобные измерения будут сопровождаться большей аппаратной погрешностью.

Импульсный метод в современном варианте был предложен Паркером [4]. В этом методе образец (см. рис. 1) подвергается воздействию мгновенного теплового импульса q(t). В линейном адиабатном режиме температура  $\theta$  второй (правой) поверхности образца монотонно возрастает, как показано на рис. 2 [5] (на этом рисунке максимальная температура образца принята равной единице).





Здесь 
$$g = \frac{\pi^2 a t}{l^2} = \pi^2 F_o$$
,  $F_o = \frac{a t}{l^2}$  - число Фурье.

Из приведенной зависимости следует, что если в процессе проведения опыта измерить время t<sub>1/2</sub>, за которое температура второй поверхности образца достигнет значения,

равного половине максимального, то температуропроводность образца может быть определена по формуле [4]

$$a = \frac{1,38 \cdot l^2}{\pi^2 t_{1/2}} \,. \tag{18}$$

Формула (18), в принципе, точная. Именно этой формулой и пользуются при проведении измерений. Однако, совершенно очевидно, что модель Паркера не рассматривает ряд важных факторов. оказывающих влияние на процесс распространения возмущения температурного через образец. Среди них: пренебрежение теплоотдачей с поверхностей образца, что имеет значение при высоких температурах (одна из первых работ по этому вопросу [6]), и влияние длительности реального теплового импульса на результаты измерений (одна из первых работ [7]). Понятно, также, что необходимо учесть и то, что образец и падающий тепловой поток не могут иметь бесконечные поперечные размеры. Существенно также и влияние неоднородности плотности теплового потока, воздействующего на образец. Последнее заметно при использовании оптических квантовых генераторов (ОКГ) в качестве источников тепловых импульсов (см., например, [8]). Еще один важный момент использование линейного приближения при решении уравнения теплопроводности [4]. Как будет видно из дальнейшего, использование приближения малого параметра, когда амплитуда температурного импульса мала по сравнению со средней температурой образца, в импульсном методе обосновано гораздо хуже, чем в методе температурных волн.

Не вдаваясь в математические детали, отметим, что отмеченные выше факторы оказывают влияние на поведение зависимости температуры второй поверхности образца от времени. Так, теплообмен образца с окружающей средой приводит к тому, что вся политерма сдвигается вправо по шкале времени (или параметра g), а максимума, соответствующего бесконечно большим значениям времени, не достигает. Более того, зависимость  $\theta(t)$  при некотором значении времени достигаем максимального значения, меньшего единицы (см. рис. 2), а затем монотонно убывает до нуля. В этом случае становится весьма проблематичным установление момента времени  $t_{1/2}$  (18). Величина погрешности нелинейно возрастает по мере роста температуры образца (роста числа Био). Параметры теплообмена в импульсном методе [4] экспериментально определить нельзя, поскольку в процессе измерения оценивается только значение температуры второй поверхности образца, что позволяет рассчитать только один параметр – температуропроводность. Остальные параметры должны быть определены независимо. Это проблема импульсного метода принципиально присуща ему. В методе температурных волн возможно проведение измерений на различных частотах и получение системы линейно независимых уравнений. Ее решение позволяет определить все параметры задачи.

Учет конечности времени теплового импульсного воздействия на первую поверхность образца приводит к тому, что политерма  $\theta(t)$  также сдвигается вправо по шкале времени. Соответствующие расчеты выполнены для импульсов различной формы (см. ссылки в [9]). Для того, чтобы этот сдвиг был малозаметен, необходимо увеличивать толщину образца. Однако при этом возрастает роль теплообмена с окружающей средой (растет число Био) и возрастает погрешность за счет неучтенного теплообмена. Параметры импульсного воздействия можно независимо оценить экспериментально. Это позволяет заменить соотношение (18) более точным, справедливым в конкретных условиях проведения измерений. Подобные расчеты, однако, сложны и проводятся, как правило, численными методами.

Учет того, что реальное температурное поле неодномерно, также приводит к искажению временной зависимости  $\theta(t)$ . Некоторые оценки параметров температурного поля можно найти, например, в [9, 10].

Импульсное тепловое воздействие часто создается с помощью ОКГ. Импульсные лазеры, как известно, обладают нестабильностью модовой структуры, вследствие чего тепловой поток распространяется не по оси системы, а под некоторым углом, проходя до точки наблюдения (точки измерения температуры) путь больший, чем 1. Оценки показывают [8], что данная погрешность в зависимости от характера неоднородности теплового потока может достигать единиц процентов. Экспериментальный контроль рассматриваемой неоднородности является весьма сложным, и практически не осуществлялся.

Таким образом, формула (18), выведенная в идеализированном случае, как точная, является на самом деле приближенной. Степень ее приближения должна рассматриваться при проведении измерений. Однако обычно экспериментаторами подобная работа практически не проводилась. В качестве единственного примера последовательного учета факторов, снижающих точность, можно привести [9]. Из этой работы следует, что методическая погрешность измерения, свойственная импульсному методу при высоких температурах, составляет 5-7 %.

Вторая погрешность, которая определяется действием помеховых сигналов, оказывается тоже очень важной, поскольку оба рассматриваемых метода предполагают малую величину температурного возмущения на фоне средней температуры образца (это основа для использования линейной тепловой модели). Малость температурного сигнала – это и малость электрического сигнала, возникающего в измерительной цепи, а следовательно, существенное влияние шумов и помех в процессе измерения.

Как следует из общих соображений [11, 12], погрешность измерения параметров сигналов зависит от отношения спектральной плотности мощности помехи к энергии в измерительном устройстве (приемнике). В методе сигнала, накопленного температурных квазистационарности, волн, благодаря сигнал периодически повторяется, поэтому возможно накопление его энергии за несколько периодов (обычно за несколько десятков периодов). В импульсном методе приходится иметь дело с неповторяющимся сигналом, что делает невозможным многократное его накопление. Таким образом, для того, чтобы получить примерно одинаковую погрешность измерения параметров сигналов (это, обычно, 1 %), необходимо, чтобы интенсивность импульсного сигнала была значительно выше, чем гармонического сигнала в методе температурных волн. Именно поэтому метод температурных волн используется при амплитудах волн не более одного кельвина, а для реализации импульсного метода требуются амплитуды в десятки кельвинов. По этой причине линейная модель в импульсном методе является не всегда адекватной, особенно в случае проведения измерений в окрестностях температур фазовых превращений исследуемых веществ. Для некоторых случаев влияние нелинейности в импульсном методе оценено в работе [13], где показано, что методическая ошибка может доходить до 11 %.

Вывод. Сравнение метрологических характеристик импульсного метода и метода температурных волн показывает, что потенциально метод температурных волн обладает более высокими метрологическими характеристиками и обладает более широким рабочим температурным интервалом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00275.

Литература

 Платунов Е. С. Теплофизические измерения [Текст] : учеб. пособие для вузов / Е. С. Платунов, И. В. Баранов, С. Е. Буравой, В. В. Курепин; под общ. ред. Е. С. Платунова. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 738 с.

- 2. **Ивлиев А. Д.** Метод температурных волн в теплофизических исследованиях [Текст] / А. Д. Ивлиев // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771 792.
- Краев О. А. Температуропроводность и теплопроводность металлов при высоких температурах [Текст] / В кн.: Исследования при высоких температурах / О. А. Краев, А. А. Стельмах. – Новосибирск: Наука, 1966. С. 55 – 74.
- Parker W. J Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity [Text] / W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott // J. Appl. Phys., - 1961. - V. 32. - № 9. - P.1679 - 1684.
- 5. Филиппов Л.П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах [Текст]/ Л.П. Филиппов М.: Изд-во МГУ, 1967.- 325 с.
- Mendelson A.R. The effect of heat loss on the flash method of determining thermal diffusivity. [Text] / A.R. Mendelson // J. Appl. Phys. Lett.. 1963. V. 2, № 1. P. 19 21.
- 7. Taylor R.E. Finite pulse time effects in the flash diffusivity technique. [Text] / R.E. Taylor, J.A. Cape // Appl. Phys. Lett. 1964. V.5, № 10. P. 212 213.
- Клименко М.М. Анализ методических погрешностей измерения температуропроводности импульсным методом с применением лазера. [Текст] / М.М. Клименко, Р.Е. Кржижановский, В.Е. Шерман // Измерительная техника, 1980, № 6. С. 40-42.
- Загребин Л.Д. Теплофизические свойства соединений германия и кремния с 3dпереходными металлами. Измерения с использованием импульсного лазерного нагрева. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. [Текст] / Л.Д. Загребин // Ижевск, ИжГТУ, 2004. – 381 с.
- 10. Загребин Л.Д. Измерение температуропроводности твердых тел осесимметрично расположенным источником теплового импульса. [Текст] /Л.Д. Загребин, А.И. Байметов // ИФЖ, 2001. Т. 74, № 3. С. 75-80.
- 11. Ван Трис Г. Теория обнаружения, оценок и модуляции. Т 1. [Текст]/ Г. Ван Трис М.: «Советское радио», 1972. 744 с.
- 12. Тихонов В.И. Статистический анализ и синтез радиотехнических устройств и систем. [Текст] / В.И. Тихонов, В.Н. Харисов // М.: Радио и связь, 1991. 608 с.
- 13. Ковтюх В.Н. О нестационарных методах определения теплофизических характеристик твердых тел. [Текст] / В.Н. Ковтюх, Л.А. Коздоба, К.Н. Любарская // ИФЖ, 1984. Т. 46, № 5. С. 769-773.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

### И.Н. Флёров

### ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

#### flerov@iph.krasn.ru

Активное и всестороннее применение термодинамического метода исследований физики твердого тела в различных областях BO многом объясняется его универсальностью. Действительно, термодинамические свойства системы, будучи связанными с одной из ее характеристических функций, безусловно откликаются своим изменением на любые процессы, происходящие в системе при изменении внешних параметров – температуры, давления, электрического и магнитного полей и т.д. Особенно важную роль универсальность термодинамического подхода играет при изучении фазовых переходов, а также сопутствующих им явлений и эффектов, в твердых телах (кристаллах, керамиках, тонких пленках и т.д.), так как позволяет получать богатую информацию о превращениях самой разнообразной физической природы – ферроидной (ферромагнитной, сегнетоэлектрической, сегнетоэластической), мультиферроидной, сверхпроводящей и т.д.

В настоящей работе представлены некоторые из результатов исследования фазовых переходов в ряде семейств кристаллов с различной симметрией исходных фаз, полученных в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. В основе использованного подхода лежат методы калориметрические, дилатометрические, фазовых диаграмм температура-давление (гидростатическое и химическое), а также фундаментальные уравнения термодинамики и феноменологической теории фазовых переходов.

Применительно к фазовым переходам, имеющим место в твердых телах, предложена частичная корректировка известных утверждений о некоторых ограничениях термодинамического метода, связанных с невозможностью получения информации, вопервых, о микроскопическом строении вещества и, во-вторых, о механизме явлений. Безусловно, следует согласиться, что термодинамический подход ничего не говорит о структуре твердых тел и о природе явлений, однако о степени упорядоченияразупорядочения отдельных структурных элементов и о микропроцессах, лежащих в основе превращений, можно судить, как минимум, по поведению энтропийных параметров разных кристаллических фаз.

Продемонстрированы возможности получения количественной и качественной информации о термодинамических свойствах, способствующей, во-первых, развитию фундаментальных физических представлений о фазовых переходах и калорических эффектах различной физической природы и о сопутствующих процессах упорядочения катион-анионных группировок в кристаллической решетке, и, во-вторых, разработке критериев поиска путей целенаправленного управления свойствами материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-02-00056).

### ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ПРАВИЛА МАТИССЕНА ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ - СКОРЕЕ ПРАВИЛО, НЕЖЕЛИ ИСКЛЮЧЕНИЕ

### В.А. Вертоградский

Российский государственный геологоразведочный университет, Москва, Россия

#### vertogradskiy@mail.ru

Матиссен (Mattiessen) сформулировал «правило» его имени в середине 19-го века. Он опирался на свои экспериментальные данные, полученные - по современным представлениям – для огданиченного количества сплавов и при невысоких температурах. Согласно «правилу» примеси привносят в электрическое сопротивление металла – основы вклад, который остается неизменным в широком интервале температур. «Правило» в этой формулировке считается эмпирическим; однако, оно было обосновано теоретически в рамках физики твердого тела [1], что считается одним из достижений теории. Таким образом, если «правило» соблюдается, то данные об электрическом сопротивлении сплава в зависимости от температуры можно получить, используя соответствующую температурную зависимость для металла - основы и экспериментальные значения удельного электрического сопротивления сплава в ограниченном интервале температур.

Существует и более гибкая трактовка правила Матиссена. А именно: «вклад в результирующее электрическое сопротивления является аддитивной суммой всех механизмов рассеяния электронов». В этом случае не утверждается независимость от температуры дополнительного вклада в электрическое сопротивление за счет легирования (примесей). При таком подходе теоретически предсказывается уменьшениея так и увеличение дополнительного возможность как вклада в электрическое сопротивление металла – основы сплава по мере роста температуры; существуют и экспериментальные подтверждения обоих этих тенденций, в основном, при низких температурах [2, 3] и др. Но практическая ценность применения «правила» для предвычисления данных в рамках такого подхода утрачивается

Возвращаясь к первоначальной и наиболее востребованной практически формулировке правила Матиссена, отметим, что «правило», разумеется, выполняется не абсолютно (как и большинство законов физике твердого тела). Но исходя из закономерностей физики металлов и опираясь на надежные экспериментальные данные, можно определённо указать направление отклонений от «правила» с ростом температуры - по крайней мере, при температурах превышающих температуры Дебая. А именно: «дополнительный вклад в удельное электрическое сопротивление металла - основы сплава за счет примесей и легирования с ростом температуры уменьшается».

Это утверждение согласуется с одним из «законов Курнакова», сфомулированным

его последователями. А, именно: «в рамках одой системы сплавов по мере увеличения удельного электрического сопротивления легирования значение возрастает, а производная температуре уменьшается» образом. по Таким отклонение от правила Матиссенеа в сторону констатируется уменьшения дополнительного вклада в удельное электрическое сопротивление по мере роста температуры. Качественным подтверждением этого феномена является сближение значений электрического сопротивления металлов по мере роста температуры [4].

Надежные экспериментальные данные подтверждают указанную тенденцию. Это иллюстрируют представленные далее экспериментальные данные автора по удельному электрическому сопротивлению сплавов систем: платина-родий, вольфрам-рений, вольфрам-молибден.







Представленные экспериментальные данные указывают тенденцию высокотемпературных отклонений от правила Матиссена, но не дают практического совета по численным значениям этих отклонений. Рекомендация автора состоит в следующем:

«добавочное электрическое следует предвычислять исходя из линейной зависимости этого сопротивления: от температуры экспериментального измерения разности сопротивлений сплава и металла – основы  $\Delta \rho_1$  до температуры плавления металла – основы сплава; при этой температуре (недостижимой для сплава в твердом состоянии) принять  $\Delta \rho = 0$ ». То есть:

$$\Delta \rho(T) = \Delta \rho_1 (T - T_{\pi\pi}) / (T_1 - T_{\pi\pi}).$$

Здесь Т, Т<sub>1</sub>, Т<sub>пл</sub> – температуры: текущая, экспериментального измерения Δρ<sub>1</sub>, плавления металла-основы, соответственно.

Назовем это «правилом Вертоградского» или (что более лестно для автора) « правилом Курнакова – Вертоградского».

#### Литература

1. Займан Дж.. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах. М.: Иностр. лит. 1962. 488 с.

2. Rus F, Carbotte J. P. Theory of deviation from Mattiessen's rule application to Al. Solid state communication. 1974. V.15. № 2 (july). P.127-130.

3. Morellit L., Boughton R. I., Neighbor J.E Deviation from Mattiessen's rule in gallium and other polyvalent metals. Journal of Physics **F**. Metal Physics. 1973. V 3.  $\mathbb{N}$  6 (june). P. L102-L105/

4. Вертоградский В.А. Корреляция характера температурной зависимости электросопротивления, знвчений удельного эектросопротивления и температурного коэффициента теплопроводности металлов. Инженерно-физический журнал. 1974. Т. 27. №4. С. 631-635.

### АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РАБОТ ЛАБОРАТОРИИ ТЕПЛОФИЗИКИ ИФТПС СО РАН

### В.А. Иванов<sup>1</sup>, К.Н. Большев<sup>1</sup>, В.В. Каминский<sup>2</sup>

### 1 - ИФТПС СО РАН г. Якутск Россия 2 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

### v.ivanov49@mail.ru

Современные экспериментальные задачи и исследования немыслимы без применения компьютерных технологий.

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 с разработкой специального программного обеспечения.

Задачи такого рода регулярно возникают и решаются в нашей лаборатории. В докладе представлены некоторые примеры таких работ.

Работы по автоматизации начались 1982-1983 г. В качестве измерительных комплексов в разные годы применялись серии разработок отдела 230 ВНИИФТРИ (Устройство УИ-1, КИС «АКСАМИТ-А», КИС «АК 6.25», ССОД АК 9.02), а в последнее время преобразователь сигналов «Теркон» фирмы «Термэкс» г. Томск и прецизионные измерители температуры серии МИТ 8 фирмы «ИзТех» г. Зеленоград.

Автоматизацию теплофизических измерений можно подразделить на автоматизацию серийно выпускаемых приборов и установок и единичные приборы и установки собственной и чужой разработки.

### Серийные приборы и установки

1 Измеритель теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400 (Актюбинский завод «Эталон»)

2 Измеритель теплоемкости ИТ-С-400 (Актюбинский завод «Эталон»)

3 Измеритель теплопроводности ИТСМ-1 (Актюбинский завод «Эталон»)

Измерители используются для массового определения теплопроводности и теплоемкости строительных материалов и полимеров.

### Единичные приборы и установки

1 Устройство контроля теплопроводности алмазов «УКТ-3» разработчик «НИИ ГИНАЛМАЗЗОЛОТО, г. Москва», предназначен для контроля качества алмазов и первоначально был применен для сортировки алмазов.

2 Двухточечный зонд, компаратор Калинина (Калинин А.Н. СибНИИ метрологии г. Новосибирск). Измерение теплопроводности горных пород.

3 Установка по определению количества незамерзшей воды и теплофизических свойств мерзлых насыпных материалов (ИФТПС СО РАН, г.Якутск)

4 Измеритель теплопроводности строительных материалов в начальной стадии разогрева пластины (ИФТПС СО РАН, г.Якутск)

5 Установка для исследования процесса спекания фторопластовых изделий (ИФТПС СО РАН, г.Якутск).

Разработка была использована для выявления режима спекания фторопластовых изделий для ИНМ СО РАН, г.Якутск.

6 Азотный криостат для калибровки термометров сопротивления и термоэлектрических преобразователей (ИФТПС СО РАН, г.Якутск).

7 Стенд для низкотемпературных натурных испытаний газопроводных труб и сосудов давления (ИФТПС СО РАН, г.Якутск).

Были задействованы измерения температуры до 20 точек, давления 1 точка, тензометрирование до 100 точек, датчики раскрытия трещины до 7 точек. Проведены более 10 испытаний.

8 Мониторинг температуры промерзания и протаивания грунта (ИФТПС СО РАН, г.Якутск, фирма «Элин», г. Москва).

Уже третий год ведется наблюдение динамики промерзания протаивания грунта шлейф-регистраторами (термокосами) под фундаментом впервые построенного в условиях вечной мерзлоты крытого стадиона в г. Якутске. Термокосы разработаны на базе термологгеров iBDL производства Maxim Integrated Products.

9 Мониторинг температуры диктующих точек водоснабжения г. Якутска (ИФТПС СО РАН, г.Якутск).

10 Измерение давления барорезисторами на основе моносульфида самария. (ИФТПС СО РАН г.Якутск, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, г.Санкт-Петербург).

Барорезисторы используются как датчики давления при натурных испытаниях труб и сосудов давления и при промерзании грунтов.

### ДЛЯ ЧЕГО НЕОБХОДИМО ИССЛЕДОВАТЬ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### А.А. Липаев

Альметьевский государственный нефтяной институт, г.Альметьевск, Татарстан, Россия

#### lipaevagni@yandex.ru

Введение

Мировые запасы тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов сопоставимы, а по некоторым оценкам превосходят запасы так называемых "легких" нефтей. Причем доля первых в добыче углеводородов постоянно увеличивается.

Для высоковязких нефтей эффективным средством нефтеизвлечения из пластов являются тепловые технологии. Эти технологии имеют также приоритет при разработке месторождений природных битумов, последние в отличие от нефтей имеют низкую текучесть или вообще неподвижны в пласте.

Для рационального проектирования разработки нефтяных месторождений тепловыми методами необходима достоверная геолого-геофизическая информация о продуктивном пласте, его строении, непрерывности, свойствах пород и флюидов. Особое значение имеют тепловые характеристики пород: теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость. Их исследование становится все более актуальным в нефтяной промышленности и требует понимания сути происходящих при этом процессов.

Рассмотрим скважинные методы нефтеизвлечения с тепловым воздействием на пласт и их физические основы.

# 1. Факторы, влияющие на нефтебитумоизвлечение при тепловом воздействии на продуктивные пласты

Тепловые (термические) методы воздействия на нефтяной пласт основаны на внесении в него тепловой энергии с целью повышения температуры в нефтепластовой среде, и, в конечном счете, увеличения нефтеизвлечения.

Механизм увеличения нефтебитумоизвлечения при тепловом воздействии на пласт основан на таких <u>физических эффектах</u>, как снижение вязкости нефти при нагревании, повышение ее подвижности в пористой среде, улучшение смачиваемости пород пласта вытесняющим агентом, изменение поверхностного натяжения, снижение толщины пограничных слоев, тепловое расширение, испарение и конденсация легких фракций нефти, капиллярные эффекты, режим растворенного газа и др.

Существенное увеличение нефтебитумоизвлечения при организации теплового воздействия на продуктивный пласт – это следствия выше приведенных эффектов. Рассмотрим их подробнее.

#### Влияние температуры на вязкость нефти

С увеличением температуры вязкость жидкости µ уменьшается приблизительно по экспоненциальному закону [1]:

$$\mu = a e^{e^{t/T}},\tag{1}$$

где а и в – числовые коэффициенты.

При анализе зависимости вязкости различных нефтей от температуры можно отметить два обстоятельства (рис.1) [2]:

- наиболее интенсивно вязкость нефти снижается при начальном увеличении температуры (до 50 – 60<sup>0</sup>C), в дальнейшем вязкость меняется менее значительно;

- высоковязкие нефти с большой плотностью обладают более высоким темпом снижения вязкости, чем имеющие меньшую вязкость и плотность.

Что касается первого фактора, то значение температуры, соответствующее точке на кривой температурной характеристики вязкости нефти, после которой она снижается менее интенсивно, В.И.Кудиновым и В.С.Колбиковым предложено назвать «эффективной температурой», и пользоваться этим понятием при осуществлении оптимальных термических технологий.

Последнее обстоятельство является весьма благоприятным для применения тепловых методов к извлечению из пласта тяжелой нефти и особенно природных битумов.



Рис.1. Зависимость вязкости  $\mu$  нефти от температуры на различных месторождениях: 1 – Зыбза – Глубокий Яр (участок Южно-Карский); 2 – Павлова Гора; 3 – Каражанбас; 4 – Кенкияк; 5 – Усинское [2].

#### Влияние температуры на подвижность ТН и ПБ

Отмеченное выше снижение вязкости нефти и битумов при их нагреве приводит к увеличению их подвижности в пластовых условиях.

#### Влияние температуры на межфазное натяжение

С ростом температуры в системе «нефть-вода» уменьшается межфазное натяжение и улучшается смачиваемость породы водой. В залежах тяжелой высоковязкой нефти содержится большое количество компонентов, адсорбция которых на поверхности пористой среды приводит к ее гидрофобизации. Повышение температуры снижает адсорбционные силы и, соответственно, степень гидрофобности. Отмеченное способствует интенсификации вытеснения нефти капиллярными силами.

### Влияние температуры на остаточную нефтенасыщенность

При увеличении температуры уменьшается остаточная нефтенасыщенность пласта, т.е. растет коэффициент вытеснения. Это влияние является следствием одновременно двух факторов, проявляющихся с ростом температуры, которые указаны выше: уменьшение вязкости нефти и межфазного натяжения на границе «нефть-вода», а также увеличения смачиваемости породы водой. Это подверждается многочисленными лабораторными опытами.

### Дистилляция и конденсация

При высокой температуре происходит испарение легких фракций тяжелой нефти, которые попадая затем в холодные участки пласта, конденсируются. Во ВНИИ нефть были проведены опыты по вытеснению нефти из модели пласта, которые показали, что при температуре 145°С испарение легких фракций составляет примерно 18%.

### Режим растворенного газа

В результате испарения TH в паровой зоне образуются газообразные продукты, которые при своем движении растворяются в нефти. В дальнейшем газ по мере снижения пластового давления начинается выделяться из нефти. Расширяясь, выделившиеся пузырьки газа способствуют ее вытеснению к добывающим скважинам, создавая режим растворенного газа.

### 2. Классификация тепловых методов добычи нефти

В зависимости от того, где выделяется тепло, термические методы делятся на две группы.

<u>В первой</u> из них тепло генерируется на поверхности и доставляется в пласт с помощью рабочих агентов (теплоносителей), в качестве которых могут использоваться вода, водяной пар с добавлением пенообразователей, парогаз, термополимерный раствор и др.

<u>Во второй</u> группе методов тепло выделяется непосредственно в пласте при сжигании части нефти, а процесс горения поддерживается с помощью закачки в пласт окислителя, роль которого играют воздух, кислород или их сочетания (внутрипластовое горение ВГ, термогазовая технология).

Возможно также комбинирование описанных вариантов с нагревом рабочего агента на поверхности и дополнительным подогревом его на забое скважины.

К первой группе относится значительное количество технологий, которые разработаны, испытаны и применяются на промыслах в зависимости от их специфических геологофизических условий и конъюнктурных экономических соображений.

Технологии нагнетания теплоносителей отличаются типом рабочего агента, характером их закачки, расположением скважин и т.д.

По типу рабочего агента используются следующие технологии нагнетания в пласт теплоносителей:

- воздействие горячей водой (ВГВ);

- паротепловое воздействие (ПТВ);

- воздействие парогазом (комбинирование нагнетание пара с добавлением неконденсирующихся газов);

- термополимерное воздействие (ТПВ).

По характеру нагнетания теплоносителей известны следующие технологии:

- непрерывная продолжительная закачка теплоносителя (воды, водяного пара);

- создание тепловой оторочки (горячей воды, водяного пара) с последующим продвижением ее посредством нагнетания ненагретой воды;

- технология циклического внутрипластового полимерно – термического воздействия (ЦВПТВ);

- технология импульсно-дозированного термического воздействия (ИДТВ);

- импульсно- дозированное термическое воздействие с паузами (ИДТВП).

Закачка теплоносителя может быть произведена как в вертикальные, так и в горизонтальные скважины (технология парогравитационного дренажа), а также в скважины, пробуренные из полевых штреков (термошахтные технологии).

В литературе предлагаются и другие различные варианты комбинированных технологий нагнетания в пласт теплоносителей, которые требуют специального рассмотрения.

За рубежом и в России апробируются различные технологии скважинного способа разработки месторождений тяжелых углеводородов, среди которых приоритет отдается паротепловому воздействию и внутрипластовому горению, а также их модификациям, применяется и закачка горячей воды. На отдельных опытных участках при этом достигаются коэффициенты нефтеизвлечения 0,50 – 0,55.

Рассмотрим эти технологии более подробно.

### 3. Вытеснение нефти горячей водой

Вода является наиболее доступным теплоносителем. В этом ее качестве могут быть использованы и отходы других углеводородов, например, теплая вода, которая образуется при первичной подготовке нефти. Применение подогретой воды в качестве теплоносителя обусловлено прежде всего тем, что она способна переносить гораздо больше тепла в расчете на единицу массы, чем другие жидкости. Кроме того, она характеризуется высокими нефтевытесняющими и нефтетранспортирующими свойствами.

При закачке горячей воды через скважину в водонефтенасыщенный пласт она, отдавая ему тепло, будет остывать. При этом образуется зона остывшей воды, имеющей пластовую температуру. В соответствии с профилем температуры и водонасыщенности участок пласта между нагнетательной и добывающей скважинами можно разделить на три основные зоны: 1 – горячей воды; 2- остывшей воды или воды пластовой температуры и 3 – незаводненной зоны или зоны нефти.

В <u>первой зоне</u>, горячая вода, двигаясь по пласту, отдает породе свою тепловую энергию, вследствие чего в направлении вытеснения температура воды постепенно снижается до пластовой. Повышение температуры пласта в зоне 1 влечет за собой снижение вязкости и увеличение подвижности нефти, изменение межфазного взаимодействия на границе «нефть-вода», степени десорбции веществ, осажденных на стенках пор, и изменение фазовой проницаемости нефти и воды, рост смачиваемости поверхности породы водой.

Нагретая маловязкая нефть из первой зоны вытесняется горячей водой. Кроме того, расширение породы-коллектора и заполняющей его жидкости (при неизменном насыщении) приводит к дополнительному вытеснению нефти. В результате этого достигается уменьшение остаточной нефтенасыщенности. Размеры прогретой зоны зависят от объема прокаченной горячей воды.

В <u>зоне 2</u> нефть вытесняется водой, температура которой равна температуре пласта. В заданной точке нефтенасыщенность снижается с течением времени и может достигнуть величины остаточного насыщения, зависящей от температуры в этой зоне. В третьей зоне фильтруется безводная нефть.

Таким образом, вначале нефть вытесняется водой пластовой температуры и только после этого горячей. Отсюда прирост нефтеизвлечения за счет нагнетания горячей воды будет наблюдаться, главным образом, в водный период эксплуатации.

Остаточная нефтенасыщенность  $S_6$  зависит от двух параметров: межфазного натяжения и отношения вязкости нефти и воды  $\mu_0$ . Чем меньше межфазное натяжение и вязкость нефти, тем ниже и величина остаточной нефтенасыщенности. Уменьшение остаточной нефтенасыщенности с ростом температуры объясняется следующим образом. Когда порода смачивается водой лучше, чем нефтью, т.е. гидрофильна, то единственным параметром, определяющим взаимодействие фаз, является межфазное натяжение системы «нефть-вода». Если же порода гидрофобна т.е. лучше смачивается нефтью, чем водой, то с ростом температуры увеличивается десорбция компонентов нефти,

которые ранее были абсорбированы на поверхности породы. И в первом и втором случае это приводит к снижению остаточной нефтенасыщенности.

Уменьшение  $\mu_0$  и  $S_a$  замедляет скорость распространения фронта воды и тем самым увеличивается добыча нефти за безводный период (до прорыва воды).

В случае вытеснения маловязкой нефти основной эффект от теплового воздействия достигается за счет термического расширения, поскольку  $\mu_0$  от температуры зависит очень слабо.

При вытеснении тяжелой нефти ее вязкость с ростом температуры резко падает и смачиваемость стенок пор более сильно влияет на ее вытеснение. Роль теплового расширения на эффективность процесса здесь сказывается значительно меньше. На рис.2 показано влияние различных факторов (в отсутствие испарения) на эффективность вытеснения горячей водой в зависимости от плотности нефти.



Рис. 2. Влияние различных процессов на эффективность вытеснения нефти нагретой водой при отсутствии испарения: 1 - термическое расширение; 2 - уменьшение вязкости; 3 — смачиваемость; 4 - межфазное натяжение в системе нефть-вода [1]

Подогрев воды с самого начала процесса вызывает уменьшение фильтрационного сопротивления и за счет роста приемистости скважин позволяет увеличить объем закачиваемого агента и тем самым повысить темпы вытеснения нефти.

Кроме отмеченного посредством теплопроводности будут нагреваться и вовлекаться в разработку менее проницаемые зоны пласта, которые при нагнетании холодной воды не были бы охвачены вытесняющим агентом. Это приводит к более равномерной выработке пласта по толщине и увеличению коэффициента охвата при закачке в пласт горячей воды по сравнению с нагнетанием холодной. Особо эффективна технология закачки нагретой воды для разработки многопластовых залежей, где различные пласты существенно отличаются по проницаемости. Нагнетание в последнем случае холодной воды приводит к так называемым «потерянным» запасам.

Таким образом, все указанные выше факторы благоприятно влияют на механизм вытеснения нефти горячей водой и поэтому темп и коэффициент извлечения нефти в этом случае будут выше, чем при закачке ненагретой воды.

### 4. Вытеснение нефти водяным паром

Процесс распространения тепла в пласте и вытеснения из него нефти при нагнетании в пласт водяного пара является более сложным, чем при закачке горячей воды.

При нагнетании насыщенного пара нагревание пласта, в первую очередь, происходит за счет скрытой теплоты парообразования. По мере движения по пласту степень сухости пара постепенно уменьшается до его полной конденсации. При этом, пока не

используется вся скрытая теплота парообразования, температура пароводяной смеси, а, следовательно, и пласта, будет равна температуре насыщенного пара. Дальнейший прогрев пласта и насыщающих его жидкостей осуществляется за счет теплоты горячей воды, что сопровождается снижением ее температуры до начальной пластовой.

Пар закачивается в пласт через паро-нагнетательные скважины, расположенные внутри контура нефтеносности, а нефть извлекается через добывающие скважины. При нагнетании насыщенного пара в направлении течения теплоносителя в пласте образуется четыре основные зоны, которые различаются по температуре, а также распределению паро- и водонасыщенности и механизму извлечения из пласта нефти (рис.3).

Процессы, происходящие в этих зонах, испытывают взаимное влияние.



Рис.3. Схема вытеснения нефти паром. Зоны: 1 -вытеснения нефти паром; 2 - горячего конденсата; 3 - не охваченная тепловым воздействием; 4 - пластовой нефти.

<u>Зона 1</u> – является областью влажного пара. Она образуется вблизи нагнетательной скважины. Температура в зоне близка к постоянной температуре насыщенного пара, соответствующей точке кипения воды и медленно снижается при удалении от границы ввода пара в соответствии с зависимостью от давления температуры насыщения. Нефтенасыщенность в этой области изменяется за счет гидродинамического вытеснения нефти паром и испарения ее легких компонентов. Появляется совершенно новый, качественно отличный фактор в механизме нефтеизвлечения – дистилляция или своеобразный технологический процесс испарения части нефти, которая остается в порах скелета пласта после вытеснения ее внутренним давлением и горячим конденсатом зоны 2, двигающемся впереди фронта паровой зоны. Газообразные легкие фракции во время дальнейшей фильтрации конденсируются и участвуют в механизме извлечения нефти как хороший растворитель.

<u>Зона 2</u> – это область горячей воды. В начале этой зоны на относительно узком участке, примыкающем к зоне 1, пары воды и газообразные углеводородные фракции конденсируются при контакте с холодными коллекторами. Температура в зоне снижается от температуры пара до начальной пластовой. Вытеснение здесь производится горячей водой. В зоне фильтруется горячая вода, нагретая нефть, обогащенная легкими фракциями углеводородов, которые были образованы от остаточной нефти в зоне пара и вытесняются из зоны конденсации. Извлечение нефти достигается за счет снижения ее вязкости, повышения подвижности и усиления капиллярных эффектов.

<u>Зона 3</u> – это область, не охваченная тепловым воздействием, в ней температура пласта равна начальной, т.е. вытеснение нефти происходит при пластовой температуре остывшей водой. Насыщенность воды в направлении движения постепенно уменьшается до значения насыщенности связанной водой.

<u>В зоне 4</u> фильтруется безводная нефть при пластовой температуре.

Таким образом, увеличение нефтеизвлечения пласта при закачке в него пара достигается за счет эффектов:

- снижения вязкости нефти, что способствует улучшению охвата пласта воздействием;

- расширения нефти;

- перегонки ее паром и экстрагирования растворителем, что повышает коэффициент вытеснения.

Вязкость нефти, как уже отмечалось, резко снижается с повышением температуры, особенно в начальном интервале. При этом тяжелые нефти обладают большим темпом снижения вязкости.

Повышению нефтеизвлечения способствует также и то обстоятельство, что вязкость нефти уменьшается более интенсивно, чем вязкость воды.

Для тяжелых нефтей остаточная нефтенасыщенность снижается более значительно, особенно при температурах до 150 °C (рис.4).

Повышение подвижности нефти, к которому приводит снижение ее вязкости, оказывает существенное влияние на коэффициент охвата пласта вытесняющим агентом и по площади и по толщине. Из рис.4 б следует, что коэффициент охвата для более тяжелой нефти увеличивается интенсивнее.

Расширение нефти (до 10-20%), наблюдаемое при ее нагреве, приводит к появлению дополнительной энергии для вытеснения пластовых жидкостей. Перегонка нефти или испарение ее легких фракций, которые в более холодной зоне конденсируются, образуя впереди паровой зоны вал растворителя, также способствует повышению нефтеизвлечения. Последнему благоприятствуют и эффект газонапорного режима, и изменение относительных проницаемостей и подвижности, а также другие факторы, относительный эффект которых показан на рис.5.

На механизм вытеснения жидкости существенно влияют поверхностные свойства системы «нефть-вода-порода». С ростом температуры уменьшается толщина

адсорбционного слоя поверхностно-активных молекул нефти на поверхности поровых каналов и в результате проницаемость пласта для нефти увеличивается. Опыты по капиллярному вытеснению нефти показали, что с повышением температуры оно возрастает. Так, если при 100°С из образца вытесняется 62% нефти, то при температуре 200 °С – 75%, что объясняется значительным изменением поверхностных и смачивающих свойств системы «нефть-вода-порода».

Содержащиеся в тяжелой нефти парафины, смолы и асфальтены, которые обладают высокой вязкостью, поверхностной активностью, кристаллизацией, существенно затрудняют добычу, ухудшая фильтрационную способность пласта. С повышением температуры коэффициент затухания фильтрации тяжелых смолистых и парафинистых нефтей уменьшается, а при температуре 60-65 <sup>0</sup>С для большинства нефтей исчезает. Это способствует увеличению нефтеизвлечения.



Рис. 4. Зависимость остаточной нефтенасыщенности (а) и объемного коэффициента охвата пласта вытесняющим агентом (б) от температуры пластового флюида (проницаемость пласта 1 мкм<sup>2</sup>, начальная водонасыщенность 25%, водонефгяной фактор более 50%): 1, 2 - нефть плотностью соответственно 876 и 986 кг/м<sup>3</sup> [2]


Рис. 5. Зависимость нефтеизвлечения от различных факторов при паротепловом воздействии: 1 - режим истощения при естественной температуре; 2 -снижение вязкости; 3 - термическое расширение; 4 дистилляция; 5 - газонапорный режим; 6 - изменение подвижности [2]

На характер распределения температуры в пласте при нагнетании пара (а также горячей воды) влияют потери тепла через кровлю и подошву и снижение давления по мере удаления от паронагнетательной скважины. Кроме того, основная доля тепловой энергии расходуется на повышение температуры пород. Поэтому при движении теплоносителя по пласту фронт распространения температуры отстает от фронта вытеснения нефти. Эффект запаздывания реагирования скважин на тепловое воздействие, которое в каждом конкретном случае отличается, необходимо определять при технологическом проектировании. Например, на месторождении Кенкияк (Казахстан) оно составляет от 8 до 20 месяцев в зависимости от плотности и системы размещения скважин.

Эффективность процесса вытеснения нефти паром зависит от термодинамических условий пласта, свойств пластовых жидкостей, пород-коллекторов, применяемой технологии и может изменяться в широких пределах. Для оценки этой эффективности применяют так называемый <u>паронефтяной фактор</u> (ПНФ), который определяется отношением количества закачиваемого пара к количеству добытой нефти за счет процесса.

При сжигании 1тонны нефти в парогенераторах можно получить 13-15 т пара, поэтому при рентабельной технологии ПНФ не может быть больше 13-15 т/т (без учета затрат на приготовление и закачку пара). С учетом общих затрат при эффективном процессе расход пара на добычу одной тонны нефти не должен быть более 3-6 т/т.

Еще более показательным является <u>коэффициент полезного использования метода</u>, равный отношению теплоты сгорания добытой нефти к количеству теплоты, использованной в парогенераторе для производства нагнетаемого в пласт пара.

### 5. Генерация тепла в пласте

### 5.1. Внутрипластовое горение (ВГ). Общие закономерности

<u>Процесс внутрипластового горения</u> является способом разработки тяжелых нефтей и природных битумов и методом повышения нефтеизвлечения продуктивных пластов. Он основан на использовании энергии, полученной в результате частичного сжигания в пласте тяжелых фракций нефти (кокса) при нагнетании с поверхности окислителя (воздуха) или кислородосодержащей газовой смеси). Технология ВГ заключается в инициировании горения нефти в призабойной зоне зажигательной скважины при

одновременном нагнетании окислителя и последующем перемещении фронта горения по пласту к добывающим скважинам. При этом часть пластовой нефти (до 10-15%) сгорает, а выделяющиеся в результате реакции газы горения, пар и другие компоненты эффективно вытесняют из пласта нефть. Скорость перемещения фронта горения, по промысловым данным, колеблется в пределах 0,03-1,07 м/сутки.

Процесс ВГ сочетает все преимущества термических методов. При внутрипластовом горении действует широкий комплекс механизмов извлечения углеводородов, в том числе: вытеснение их газообразными продуктами горения, водой, паром, дистилляция легких фракций нефти, разжижение ее под действием высокой температуры и углекислого газа.

Образующиеся за счет дистилляции легкие фракции нефти переносятся в область впереди теплового фронта и, смешиваясь с исходной нефтью, играют роль оторочки растворителя.

В связи с образованием (генерацией) тепловой энергии непосредственно в пласте исключаются тепловые потери по стволу скважины, имеющие место при закачке теплоносителей.

Из курса физики известно, что в холодной пористой среде горение невозможно. Необходимыми условиями начала процесса горения в пласте является его нагрев до температуры воспламенения, а также наличие топлива и окислителя. Роль топлива играют углеводороды, которые обладают способностью вступать в экзотермические реакции с кислородом, что и используется для получения тепла непосредственно в нефтяном пласте.

Температура воспламенения нефти в пласте находится в пределах 150-315 <sup>0</sup>C. Для инициирования в нем горения существуют два основных способа – <u>самопроизвольный</u> и <u>физический</u> с использованием забойных нагревателей.

Самопроизвольный способ применяется при достаточной активности к окислению системы «нефть-порода». В этом случае в пласт нагнетают воздух при пластовой температуре, в процессе его закачки происходит окисление нефти, которое сопровождается значительным тепловыделением. Это приводит к постепенному повышению температуры пласта. Зона повышенных температур, которая локализуется вокруг нагнетательной скважины постепенно достигает температуры воспламенения.

Забойные нагреватели после инициирования горения необходимо удалять из скважин, что представляет собой довольно сложный процесс. В случае извлечения забойных устройств на начальной стадии процесса горения существует опасность его прекращения, а при развитом процессе – в виду малой глубины скважин и отсутствия утяжеленных термостойких тампонажных растворов, способных работать при больших газопроявлениях, возникает необходимость снижения пластового давления. Продолжительность отмеченного процесса может составить несколько месяцев.

Отсюда способ самопроизвольного инициирования имеет существенные технологические преимущества. Однако с другой стороны, при длительности этого процесса, в течении которого общая закачка воздуха превышает 0,5-1 порового объема, экономически более целесообразно использовать физический способ инициирования горения (забойные топливные горелки, электрические нагреватели, химические реагенты и др.).

Различают два основных варианта внутрипластового горения: <u>прямоточный</u> и <u>противоточный</u>.

При прямоточном горении зажигание пласта и подача окислителя осуществляется через одну и ту же скважину. Очаг горения и поток окислителя движутся в одном направлении – от зажигательной (нагнетательной) скважины к добывающим.

В случае противоточного варианта горения зажигают пласт и нагнетают окислитель через разные скважины. Когда в зажигательной скважине инициировано горение, через нагнетательную скважину подается окислитель в нефтенасыщенную ненагретую часть

пласта навстречу перемещающемуся очагу горения. Продукты процесса (газы, пары и нефть) продвигаются по выгоревшей зоне к зажигательной скважине, которая становится теперь эксплуатационной. Основная причина развития этого метода – практическая невозможность осуществления прямоточного процесса в залежах с неподвижной нефтью или битумами.

Теоретические исследования в сочетании с экспериментальными работами позволили сформулировать основные закономерности процесса ВГ [2]:

- существуют три разновидности внутрипластового горения: сухое (СВГ), влажное (ВВГ) и сверхвлажное (СВВГ);

- для ВВГ и СВВГ определяющим параметром является так называемый «водовоздушный» фактор (ВВФ), представляющий собой отношение объемов закачиваемых в пласт воды и воздуха;

- увеличение ВВФ позволяет повысить скорость продвижения по пласту тепловой волны, снизить расход воздуха на выжигание пласта и на добычу нефти, уменьшить концентрацию сгорающего топлива;

- интенсивные экзотермические реакции окисления нефти происходят в узкой зоне пласта, которая называется <u>фронтом горения;</u>

- на фронте горения при сухом и влажном процессах температура в среднем составляет 350-500 <sup>0</sup>C. Процесс сверхвлажного горения протекает при температурах 200-300 <sup>0</sup>C;

- на процесс внутрипластового горения существенное влияние оказывают такие параметры, как пластовое давление, тип коллектора и нефти, начальная нефтенасыщенность.

Пластовое давление оказывает влияние на максимум температуры и скорость перемещения фронта горения. При повышении давления увеличивается температурной максимум и снижается скорость движения фронта горения. При достаточно высоком расходе воздуха температурный максимум и скорость перемещения фронта горения становятся практически независимыми от давления при условии полного потребления кислорода. При низких давлениях и расходах воздуха имеет место лучшее потребление кислорода, чем при высоком давлении и расходе воздуха.

Исследования показывают, что при переходе от легких нефтей к тяжелым (с увеличением плотности и вязкости) возрастает расход сгорающего топлива, а с увеличением проницаемости – уменьшается. Расход сгорающего топлива в зависимости от геолого-физических условий пласта может составить 10-40 кг на 1 м<sup>3</sup> пласта или 6-25% от первоначального содержания нефти.

Опыт показывает, что удовлетворительно горят нефти плотностью от 825 до 1007 кг/м<sup>3</sup>. Внутрипластовое горение может применяться в очень широком диапазоне глубин, от неглубоко залегающих залежей, до месторождений расположенных на значительных глубинах. Например, месторождение Хейделберг, на котором был опробован процесс ВГ, находится на рекордной глубине 3572 м [2].

Доказана возможность осуществления внутрипластового горения в обводненных, глинистых, песчаных и карбонатных пластах.

### 5.2. Термогазовая технология

В этой технологии используется механизм низкотемпературного окисления нефтей (HTO) и генерирования тепла непосредственно в пласте при нагнетании воздуха. В результате реакции HTO повышается температура пласта и образуется значительное количество газообразных продуктов окисления. Все это способствует эффективному вытеснению нефти.

Технология может успешно применяться и после заводнения нефтяных пластов. Как известно, вода в силу гравитационной сегретации предпочтительнее вытесняет углеводороды из подошвенных частей пласта и оставляет нефть, находящуюся

в кровельной части. В этой связи газообразные продукты, которые образуются при низкотемпературном окислении, наоборот, вытесняют нефть предпочтительнее из кровельной части пласта.

При применении отмеченной высокоэффективной технологии необходимо предупреждать возможность образования взрывоопасных концентраций газа.

В заключении следует отметить, что наиболее интенсивно тепловые методы воздействия на пласты развиваются в США, Венесуэле, Канаде. Так, в Калифорнии добывается более 36 млн.т. тяжелой нефти в год, из которых 70 % термическими методами.

В нашей стране также накоплен значительный опыт применения тепловых методов разработки нефтяных месторождений, в частности в Коми, Татарстане, Удмуртии.

### Литература

1. Муслимов Р.Х., Мусин М.М., Мусин К.М. Опыт применения тепловых методов разработки на нефтяных месторождениях Татарстана.- Казань: Новое знание 200.- 226 с.

2. Антониади Д.Г. Научные основы разработки нефтяных месторождений термическими методами.- М.: Недра, 1995.- 314 с.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ

### А.Р. Лепешкин

# ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова", Москва, Россия

### lepeshkin.ar@gmail.com

Исследование температуропроводности материалов в поле действия центробежных ускорений и сил [1, 2] является новой и сложной проблемой, решение которой имеет актуальное значение для оценки теплового состояния вращающихся деталей газотурбинных двигателей и других энергетических турбомашин.

Предложены методы определения теплофизических характеристик металлических материалов в радиальном и окружном направлениях 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 теплопроводников, расположенных в радиальном и окружном направлениях, в поле действия центробежных ускорений и сил. По полученным результатам представлены оценки температуропроводности и теплопроводности теплопроводников.

В соответствии с разработанными методами исследования проводились в вакуумной камере на разгонном стенде, оснащенного автоматической системой управления частотой вращения электропривода и циклическим нагружением. Контроль за температурным состоянием теплопроводников, размещенных 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 питания. Провода питания нагревателя и термопар 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.

Разработана теория, описывающая процесс температуропроводности в поле центробежных ускорений и сил. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность проводника на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин возрастает в 2 и 3 раза соответственно. Причем, в радиальном направлении температуропроводность возрастает больше, чем в окружном, т.е. на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин соответственно на 40 и 25%. Разработана гипотеза образования электронных (спиральных) вихрей под действием инерционных сил (центробежных ускорений) и сил Кориолиса, которая позволяет объяснить повышение температуропроводности металлов не только в радиальном, но и в окружном направлении.

В наблюдаемом новом эффекте температуропроводности присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. Указанный рост температуропроводности существенно связан с увеличением электронной проводимости в металле (за счет свободных электронов, парных

электронов и др.) с учетом положений закона Видемана-Франца. При перемещении свободных электронов при воздействии на них центробежных сил инерции они переносят более эффективно порции тепла в радиальном направлении. Указанный процесс температуропроводности описывается не только механикой, но и квантовой механикой.

Изменение состояния электрона массой  $m_0$  в неподвижном или движущемся проводнике без ускорения описывается уравнением Шредингера [3, 4]

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

где U - потенциальная энергия кристаллической решетки. В уравнении (1) не учитывается влияние воздействия поля центробежных сил инерции.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0}\Delta - \bigcup(r,\tau) + m_0 w r \sqrt{4(\upsilon_o^2 + \upsilon_r^2) - 4rw \upsilon_r + r^2 w^2} + eE(r,\tau)r\right]\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial\tau}$$
(2),

где w - угловая частота вращения теплопроводника, r - текущий радиус (вектор), на котором находится электрон,  $\tau$  - время,  $\upsilon_r$  - составляющая скорости электрона, обусловленная действием центробежной силы инерции,  $\upsilon_o$  - составляющая скорости электрона, обусловленная действием силы Кориолиса, E – напряженность электрического поля от группы электронов, перемещающихся от воздействия центробежных сил инерции.

Применение разработанных методов обеспечивает оперативное получение данных о теплофизических свойствах материалов деталей в условиях воздействия центробежных ускорений и сил, соответствующих эксплуатационным с минимальными затратами. Это позволяет также 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. Лепешкин А.Р. Методика исследования теплофизических свойств материалов в поле действия центробежных ускорений и сил // Международная научно-техническая конференция "Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ". 30 ноября – 2 декабря. Сборник трудов конференции. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2010. – С. 161-166.

2. Патент № 2235982 РФ. Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил / А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. - 2011, - бюл. № 11.

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

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

## УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

### Л.П. Булат

### Кафедра электротехники и электроники ИХиБТ, Санкт-Петербург, Россия

Теплопроводность полупроводников представляет собой сумму теплопроводностей фононов и носителей заряда. Фононная часть теплопроводности определяется фононфононным рассеянием, рассеянием фононов на электронах, примесях, неоднородностях структуры. В объемных мезоскопических и наноструктурных образцах важную роль начинает играть рассеяние фононов на границах зерен, что и дает возможность управлять фононной теплопроводностью полупроводников.

возможность управления теплопроводностью полупроводниковых Рассмотрим наноструктур и, как следствие, повышение эффективности термоэлектрических Эффективность термоэлектрического преобразования энергии преобразователей. характеризуется безразмерный добротностью  $ZT = T\sigma \alpha^2 / \kappa$ , где  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $\kappa$  – соответственно электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека материала, Т – абсолютная температура [1,2]. Очевидно, увеличения добротности можно добиться путем уменьшения теплопроводности. Чем больше будет площадь границ между структурными элементами (нанозернами) объемного нанообразца, тем сильнее будет рассеяние фононов, следовательно, возрастет термоэлектрическая добротность [2,3]. В качестве исходного материала для наноструктур мы использовали кристаллические (не имеющие наноструктуры) твердые растворы на основе (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Формирование объемных наноструктур из твердых растворов на основе (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> включало два этапа [3]: 1) создание нанопорошков путем помола в планетарной шаровой мельнице или путем спиннингоывания, при этом мы получали наночастицы со средним размером ~8-10 нм; 2) консолидация наночастиц в объемный образец путем спекания под давлением [3]. Однако сохранению наноструктурного состояния в компактных образцах препятствуют процессы рекристаллизации, которые увеличивают размеры зерен до 100 – 300 нм. Для предотвращения этого эффекта мы использовали два метода [3]:

1. Добавление в исходную матрицу из нанопорошка Bi-Sb-Te малых добавок наночастиц со слоистой структурой (типа MoS<sub>2</sub>, графена) или фуллерена. После горячего прессования инородные частицы располагались по границам частиц основного твердого раствора, препятствуя рекристаллизации.

2. Использование искрового плазменного спекания (SPS) нанопорошков.

Оба метода позволяют сохранить наноструктуру объемного образца, что приводит к росту термоэлектрической эффективности. Так, максимальная эффективность наноструктурных образцов  $Bi_{0,4}Sb_{1,6}$ Te<sub>3</sub> достигалась при 90 <sup>0</sup>C и составляла ZT=1,25 [1], что на 25% больше, чем в лучших коммерчески доступных термоэлектрических материалах. Механизмы увеличения добротности имеют наглядную физическую природу, и экспериментальные результаты согласуются с теорией [3,4].

- 1. Термоэлектрическое охлаждение. Под ред. Л.П. Булата. СПб, ГУНИПТ, 2002. 147с.
- 2. Л.П.Булат. Наноструктуры для термоэлектрических охладителей. Холодильная техника, 2012, № 1.
- 3. L.P. Bulat et al. Bulk Nanocrystalline Thermoelectrics Based on Bi-Sb-Te Solid Solution. In "The Delivery of Nanoparticles". InTech, 2012, chapter 21, p. 453-486.
- 4. L.P. Bulat et al. Bulk Nanostructured Polycrystalline p-Bi-Sb-Te Thermoelectrics Obtained by Mechanical Activation Method with Hot Pressing. Journal of electronic materials. 2010, **39**, p.1650-1653.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В МОНОТОННОМ РЕЖИМЕ: ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

### С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Е.С. Платунов

### ИХиБТ НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

### buravoy@mail.ru

Методы измерения теплофизических свойств в монотонном режиме нагреваохлаждения и приборы на их основе появились в Советском Союзе в 50-60-х годах прошлого столетия в связи с бурным развитием ракетно-космической промышленности и атомной энергетики. Проявился повышенный интерес к методам измерений, которые позволяли бы с минимальными затратами времени изучить тепловые характеристики огромного количества веществ и материалов, как известных, так и вновь создаваемых в этих отраслях, в широкой области температур. Разработанные к тому времени методы теплофизических измерений (стационарные, регулярные и начальной стадии теплового процесса) обладали одним общим недостатком – они предназначались для измерений только при фиксированных температурах и опирались на линейную теорию теплопроводности. Методы монотонного режима появились как обобщение известных к тому времени квазистационарных на случай разогрева испытуемого образа с переменной скоростью. Квазистационарные методы аналитически были обоснованы в 30-40-х годах А. В. Лыковым, Н. Ю. Тайцем и Г. П. Иванцовым. Они опирались на закономерности разогрева образцов с постоянной скоростью и формально позволяли в одном опыте охватить значительный температурный интервал. А В. Лыков такой режим разогрева назвал квазистационарным режимом, а Г. М. Кондратьев регулярным режимом второго рода.

В подтверждение назревшей проблемы к середине 60-х годов в журналах практически одновременно появилось несколько десятков статей, авторы которых независимо предлагали свои методы измерения теплофизических характеристик, опирающиеся на закономерности линейного разогрева образца. Среди них статьи Н. Ю. Тайца и Э. М. Гольдфарба, О. А. Краева, Ю. П. Барского, И. И. Перелетова, Л. А. Бровкина, Е. С. Платунова, и несколько позже Л. Л. Васильева, Ю. Е. Фраймана и С. А. Танаевой, А. Г. Шашкова, Г. М. Волохова, Т. Н. Абраменко и В. П. Козлова, О. Б. Цветкова, Р. А. Мустафаева.

Однако перед исследователями, обратившими внимание на группу предлагаемых квазистационарных методов, сразу встал принципиальный вопрос – в каких условиях можно корректно применять эти методы для изучения температурной зависимости теплофизичеких характеристик, если в их основе лежит линейная теория теплопроводности, в рамках которой все характеристики считаются постоянными коэффициентами.

Первая линейных попытка учесть В методах температурную зависимость теплофизических коэффициентов принадлежит О. А. Краеву. Дальнейшее развитие и аналитически корректное нелинейное теоретическое обоснование, а затем и широкое практическое внедрение методы этой группы получили в работах авторов данного сообщения являвшихся многие годы сотрудниками проблемной лаборатории тепловых приборов и измерений ЛИТМО (Ленинград). Эти работы проводились в рамках общесоюзных научно-исследовательских программ и по конкретным заказам ведущих министерств СССР. В итоге к концу 60-х годов были разработаны опытные образцы серийных приборов, которые в совокупности охватывали область температур от минус 150 до 2000 °С. Их промышленное внедрение в 70-х годах было поручено ГСКБ теплофизического приборостроения, благодаря чему приборы ИТ-400 с рабочим диапазоном температур от минус 150 до 400 °С на протяжении 15 лет выпускались серийно (завод «Эталон», г. Актюбинск). Основу работы большинства созданных в проблемной лаборатории опытных приборов составил обобщенный температурный режим, получивший в дальнейшем известность как *режим монотонного разогрева*— охлаждения образцов. Базирующиеся на его закономерностях методы измерений стали называться *динамическими*.

Монотонным режимом сейчас принято называть такой режим разогреваохлаждения образцов, при котором в опыте внутри образца одновременно сохраняются малыми температурные перепады и почти равномерное поле скоростей изменения температуры. Монотонный режим по своей физической сути явился существенным обобщением квазистационарного и регулярного режимов. Это означает, что методологическую основу динамических методов составляют квазистационарные и частично регулярные методы с их относительно простыми расчетными формулами. В 70–80-х годах первые результаты этих работ были обобщены в монографиях [1,2], а уже в наше время в оригинальном учебном пособии [3], обобщившем многолетние исследования и разработки в этом направлении. Учитывая, что отдельные образцы приборов ИТ-400 работают до настоящего времени, а с момента их появления сменилось несколько поколений исследователей, мы сочли возможным и необходимым остановиться на отдельных положениях теории монотонного режима и современных возможностях их реализации.

Важно иметь представление, чем в теоретическом отношении динамические методы отличаются от квазистационарных и регулярных. Для этого следует напомнить, что главным признаком регулярного теплового режима является постоянство темпа нагрева-охлаждения во всех точках внутри образца, а в условиях квазистационарного режима – постоянство температурного перепада в образце и скорости его разогрева на протяжении рабочей стадии опыта. Такие жесткие требования диктуются линейной теорией теплопроводности, но реализовать их на практике почти невозможно. Например, обеспечивая в квазистационарных условиях постоянный температурный перепад, нет возможности одновременно сохранять скорость разогрева во всем объеме образца и наоборот. Более общее, нелинейное теоретическое обоснование тех же самых методов позволило снять указанные жесткие ограничения и внутренние противоречия линейной теории. Вместо них в расчетных формулах появились аналитические учитывающие возникающее реальных опытах поправки, В незначительное непостоянство скорости разогрева-охлаждения образца и реально проявляющуюся температурную зависимость его теплофизических характеристик. Но самое, пожалуй, важное, что при этом появилась возможность резко упростить конструкцию тепловых ячеек, так как отпала необходимость привлекать сложные системы автоматического управления температурным режимом опыта, что значительно расширило границы практического применения динамических методов как по температурному диапазону, так и по пригодности к измерениям веществ и материалов.

Теплофизические измерения проводятся на образцах простейшей формы, внутри которых принудительно создается одномерное температурное поле  $t(r, \tau)$  с достаточно малыми отклонениями  $\Theta(r, \tau)$  относительно базовой температуры  $t_0(\tau)$ . Объемные источники тепла и массоперенос внутри образцов, как правило, отсутствуют. Фазовые переходы в телах сложной молекулярной структуры обычно происходят в значительном температурном интервале, поэтому их теплота может учитываться через эффективную теплоемкость.

С учетом сказанного, для расчета температурного поля образцов следует использовать нелинейное одномерное уравнение теплопроводности

$$\nabla^2 t(r,\tau) + \frac{1}{\lambda} \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\partial t}{\partial r}\right)^2 = \frac{1}{a} \frac{\partial t(r,\tau)}{\partial \tau}.$$
 (1)

Теплофизические коэффициенты  $\lambda(t)$ , a(t) образцов в общем случае имеют произвольную функциональную зависимость от температуры, поэтому уравнение (1) в представленном виде, как и многие нелинейные уравнения, не имеет аналитического решения. Последнее становится возможным только в частных случаях, когда на характер температурной зависимости теплофизических коэффициентов накладываются упрощающие ограничения и нелинейное уравнение путем приближенных преобразований удается привести к линейному виду.

Аналитически простейший результат, очевидно, дает предпосылка о постоянстве теплофизических коэффициентов

$$\lambda(t), a(t), c(t), \rho(t) = \text{const.}$$
(2)

С учетом этого условия нелинейное уравнение (1) в условиях квазистационарного режима  $(\partial t(r, \tau)/\partial \tau = b(r, \tau) = \text{const})$  преобразуется в простейшее одномерное линейное уравнение теплопроводности

$$\nabla^2 t(r,\tau) = \frac{b}{a} = \text{const} .$$
(3)

Данное уравнение и является исходным, базовым.

Подавляющее большинство существующих методов теплофизических измерений основываются на закономерностях решения уравнения (3). Любые другие предпосылки о функциональных зависимостях  $\lambda(t)$ , a(t), c(t) И  $\rho(t)$ , отличающиеся от условия (2), сохраняют нелинейность уравнения (1) и требуют привлечения приближенных приемов решения путем перехода к новым переменным.

В задачах по теоретическому обоснованию теплофизических методов монотонного режима среди известных способов решения уравнения (1) более предпочтительным представляется способ последовательных приближений, так как он позволяет добиваться быстрой сходимости решений и отличается несколько большей наглядностью, простотой и даже универсальностью.

Для успешного применения этого метода важно, чтобы основу уравнения составляли линейные члены, а нелинейные играли роль поправок. Чтобы придать уравнению (1) удобный для анализа вид, следует несколько преобразовать члены уравнения, используя обычные для теплофизических измерений ограничения на режим опыта. В условиях теплофизических измерений проще всего и физически наиболее логично ограничивать величину перепада температуры  $\vartheta(r, \tau)$  внутри образца.

Опыт показывает, что зависимости  $\lambda(t)$ , a(t), c(t),  $\rho(t)$  у всех материалов на значительных участках температурной шкалы удается аппроксимировать монотонными степенными функциями. Исключением становятся лишь очень узкие зоны интенсивных фазовых и структурных превращений шириной менее 1 К.

Следовательно, в пределах малого температурного перепада  $\vartheta(r,\tau)$  теплофизические коэффициенты практически всегда могут быть аппроксимированы с любой заданной точностью функциями вида:

$$i = i_0 \left( 1 + k_i \vartheta + n_i \vartheta^2 + \dots \right), \qquad i = \lambda, a, c, \rho, \tag{4}$$

представляющими собой разложение произвольной гладкой функции i(t) в ряд Тейлора в окрестности базовой температуры  $t_0(\tau)$ .

Температурные коэффициенты  $k_i$  и  $n_i$  в разложениях остаются функциями температуры  $t_0(\tau)$ , но сохраняются практически постоянными в пределах температурного перепада  $\Theta(r, \tau)$  и совпадают с производными функции i(t) в базовой точке  $t_0(\tau)$ 

$$k_i = \frac{1}{i_0} \frac{\mathrm{d}i_0}{\mathrm{d}t}, \qquad n_i = \frac{1}{2i_0} \frac{\mathrm{d}^2 i_0}{\mathrm{d}t^2}. \tag{5}$$

В качестве базовой точки целесообразно выбирать одну из основных точек тела (например, центр с r = 0, поверхность с r = R и т. п.), удобную для непосредственного измерения в ней температуры  $t_0(\tau)$ . Тогда в соответствии с принятым для перепада  $\Theta(r,\tau)$  обозначением искомое температурное поле образца можно представить в виде суммы

$$t(r,\tau) = t_0(\tau) + \vartheta(r,\tau).$$
(6)

Степенные ряды в разложениях (4) по физическому смыслу являются абсолютно сходящимися. Быстрота их сходимости непосредственно связана с широтой окрестности разложения в ряд Тейлора, т. е. с величиной температурного перепада  $\vartheta(r, \tau)$  в образце и может выбираться по желанию экспериментатора.

В промежуточных между фазовыми переходами зонах выбранные температурные коэффициенты обычно удовлетворяют неравенствам  $|k_i| < 3 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>,  $|n_i| < 3 \cdot 10^{-6}$ , поэтому в качестве оптимальных условий сходимости разложений (4) можно выбрать неравенства

$$|k_i \vartheta| \le 0,1 \qquad \text{if } |n_i \vartheta^2| \le 0,01. \tag{7}$$

При теплофизических измерениях их удается реализовать достаточно просто. В частности, условия (7) иногда соответствуют температурным перепадам  $|\vartheta| = (10...100)$  К. А перепадам  $|\vartheta| \le 3$  К могут соответствовать еще более жесткие ограничения

$$|k_i \vartheta| \le 0.01$$
 и  $|n_i \vartheta^2| \le 0.001$ . (8)

Очевидно, что при ограничениях (8) появляется реальная возможность с допустимой погрешностью  $\sigma_{\text{доп}} \sim 1$ % пользоваться расчетными формулами квазистационарного режима, т. е. без учета температурной зависимости теплофизических коэффициентов. К сожалению, снижать температурные перепады до значений  $|9| \le 3$ К удается далеко не всегда, поэтому оптимальными при теплофизических измерениях все же приходится считать ограничения (7), при которых в расчетных формулах следует учитывать температурные поправки первого порядка малости.

При соблюдении условий (7) комплексы  $|k_i \vartheta|$  и  $|n_i \vartheta^2|$  в разложениях (4) могут рассматриваться как члены первого и второго порядков малости, что позволяет придать левой части нелинейного уравнения теплопроводности (1) тот желаемый вид, когда его нелинейные члены будут оставаться поправками к линейным членам.

Обратим внимание на правую часть уравнения (1), куда входит скорость изменения температуры  $\partial t(r,\tau)/\partial \tau = b(r,\tau)$  внутри образца. В общем случае она остается произвольной функцией, так как решение уравнения зависит от начальных и граничных условий задачи. Ситуация, однако, может значительно упроститься, если ввести ограничения на допустимый функциональный вид функции  $b(r, \tau)$ , аналогичный (4).

Это вполне оправдано, т.к. при теплофизических измерениях методами монотонного разогрева—охлаждения, как и в квазистационарных, начальная стадия опыта остается нерабочей, поэтому из общего решения уравнения (1) может исключаться.

Граничными условиями теплообмена образца в измерительной ячейке удается управлять. Для этого, в принципе, могут использоваться граничные условия любого рода. Например, можно принудительно обеспечивать монотонное изменение температуры на поверхности тела (граничное условие первого рода), монотонное изменение проникающего в образец теплового потока (условие второго рода) и даже слабый конвективный теплообмен образца с внешней средой постоянной или переменной температуры (условие третьего рода).

Для этого достаточно учесть, что монотонный режим является обобщением квазистационарного режима, основным признаком которого служит условие

$$b(r, \tau) = \text{const.} \tag{9}$$

При теплофизических измерениях в монотонном режиме условие (9) может нарушаться по трем причинам: 1) из-за наличия температурной зависимости теплофизических коэффициентов  $\lambda(t)$ , c(t), a(t) тела; 2) из-за допустимого изменения скорости разогрева  $b_0(\tau)$  базовой точки; 3) частично из-за остаточного воздействия на температурное поле образца начальных условий опыта. Первая причина является определяющей, так как связана с природой образца, поэтому не зависит от режима опыта, а следовательно, и от экспериментатора. Третья причина возникает в тех случаях, когда при расчетах частично захватывается начальная (дорегулярная) стадия опыта. Вторая причина, наоборот, зависит от условий опыта и может устраняться экспериментатором, но ее устранение всегда связано с серьезным усложнением экспериментальной установки и при наличии первой причины становится бессмысленным. Технически целесообразнее не пытаться сохранять постоянную скорость нагрева-охлаждения в базовой точке образца, а лишь добиваться такого режима, при котором поправки на непостоянство разогрева (охлаждения) не будут превышать не зависящие скорости OT на температурную экспериментатора поправки зависимость теплофизических характеристик.

Экспериментатор, ставя опыт, имеет возможность непосредственно следить за изменением скорости разогрева  $b(r, \tau)$  в фиксированной точке образца. Поэтому важно выбирать такой режим, при котором в пределах температурного перепада  $\vartheta(r, \tau)$  скорость успевала измениться незначительно. Тогда функцию  $b(r, \tau)$ , подобно коэффициентам  $\lambda(t)$ , c(t), a(t),  $\rho(t)$  можно будет представлять в окрестности базовой температуры  $t_0(x)$  двойным разложением в ряд Тейлора: одного – по перепаду  $\vartheta(r, \tau)$  внутри образца, а второго – по соответствующему приращению  $\Delta t_0(\tau)$  базовой температуры  $t_0(\tau)$ 

$$b(r,\tau) = b_0(\tau) \Big( 1 + k_{b,r} \vartheta + n_{b,r} \vartheta^2 + ... \Big),$$
(10)

$$b(0,\tau + \Delta \tau) = b_0(\tau) \Big( 1 + k_{b,\tau} \Delta t_0 + n_{b,\tau} \Delta t_0^2 + \dots \Big).$$
(11)

Разложение (10) определяет изменение скорости  $b(r, \tau)$  по координате *r* в пределах перепада температуры  $\vartheta(r, \tau)$  внутри тела в фиксированный момент времени, а разложение (11) характеризует изменение скорости базовой точки по времени  $\tau$  на участке приращения температуры  $\Delta t_0$  за отрезок времени  $\Delta \tau (\Delta t_0 \approx \vartheta)$ . Приращения

скорости отсчитываются относительно ее значения  $b_0(\tau)$  в базовой точке с температурой  $t_0(\tau)$ .

Температурные коэффициенты в разложениях (10) и (11) при этом будут определяться через соответствующие частные производные функции  $b(r, \tau)$  в базовой точке образца

$$k_{b,r} = \frac{1}{b_0} \left( \frac{\partial b}{\partial \vartheta} \right)_0, \qquad n_{b,r} = \frac{1}{2b_0} \left( \frac{\partial^2 b}{\partial \vartheta^2} \right)_0, \qquad (12)$$

$$k_{b,\tau} = \frac{1}{b_0} \left( \frac{\partial b}{\partial t} \right)_{\tau}, \qquad n_{b,\tau} = \frac{1}{2b_0} \left( \frac{\partial^2 b}{\partial t^2} \right)_{\tau}. \tag{13}$$

Выгодно обеспечивать такой режим опыта, чтобы ряд в разложении (11) обладал быстрой сходимостью. В частности, по аналогии с ограничениями (7) и (8) в качестве оптимальных условий сходимости ряда (11) целесообразно принимать либо достаточно мягкие ограничения

$$|k_{b,\tau}\vartheta| \le 0.1$$
 и  $|n_{b,\tau}\vartheta^2| \le 0.01$ , (14)

либо жесткие ограничения

$$|k_{b,\tau}\vartheta| \le 0.01$$
 и  $|n_{b,\tau}\vartheta^2| \le 0.001$ . (15)

Согласованность этих ограничений с ограничениями (.7) и (8) целесообразна, так как обеспечивает равнозначность поправок на непостоянство скорости и теплофизических характеристик.

Ограничение (10) существенно отличается от ограничения (11) тем, что не является самостоятельным. Его коэффициенты  $k_{b,r}$  и  $n_{b,r}$ , функционально связаны с коэффициентами  $k_{b,\tau}$ ,  $k_{\lambda}$ ,  $k_a$ , оставаясь, однако, величинами одного порядка с  $k_{b,\tau}$  и  $n_{b,\tau}$ . Поэтому наряду с ограничениями (7), (14) и (8), (15) должны выполняться аналогичные ограничения на допустимое изменение скорости базовой точки образца

$$|k_{b,r}\vartheta| \le 0,1$$
 и  $|n_{b,r}\vartheta^2| \le 0,01$ , (16)

$$|k_{b,r}\vartheta| \le 0.01$$
 и  $|n_{b,r}\vartheta^2| \le 0.001$ . (17)

Условия (14) и (16) означают, что при значениях перепада температуры  $\vartheta(r,\tau)=20K$  оказывается допустимым двукратное изменение скорости разогрева (или охлаждения) образца на каждые 400K изменения его температуры, а при  $\vartheta(r,\tau)=10K$  даже на 200K. Естественно, такой режим опыта может быть реализован без каких- либо систем регулирования. Более того оказывается вполне допустимым режим свободного охлаждения или нагрева испытуемого образца как с измерительной ячейкой, так и вне ее.

При наличии всей совокупности ограничений уравнение теплопроводности (1) приводится к виду, удобному для решения способом последовательных приближений:

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\vartheta}{\mathrm{d}r^{2}} + \frac{\Phi - 1}{r} \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}r} = \frac{b_{0}}{a_{0}} + \left[ \left( k_{b,r} - k_{a} \right) \frac{b_{0}}{a_{0}} \vartheta - k_{\lambda} \left( \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}r} \right)^{2} \right] + \left[ \left( n_{b,r} - n_{a} + k_{a}^{2} - k_{a} k_{b,r} \right) \frac{b_{0}}{a_{0}} \vartheta^{2} - \left( 2n_{\lambda} - k_{\lambda}^{2} \right) \left( \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}r} \right)^{2} \vartheta \right] + \dots, (18)$$

где  $\Phi$  – коэффициент формы образца (для пластины  $\Phi$  = 1, для цилиндра  $\Phi$  = 2 и для шара  $\Phi$  = 3).

Благодаря соотношению (10) исходное нелинейное уравнение (.1) в частных производных относительно  $t(r,\tau)$  оказалось преобразованным в обыкновенное дифференциальное уравнение относительно температурного перепада  $\vartheta(r)$  в образце. Влияние времени  $\tau$  на перепад  $\vartheta(r,\tau)$  в уравнении (11.2.18) сохранилось, во-первых, через скорость  $b_0(\tau)$  и, во-вторых, косвенно через температурную зависимость коэффициентов  $a_0, k_\lambda, k_a, k_{b,r}, n_\lambda, n_a, n_{b,r}$  от  $t_0(\tau)$ . Основными членами в уравнении (18), согласно условиям (7), (16) и (8), (17), являются линейные комплексы ( $\nabla^2 \vartheta$  и  $b_0/a_0$ ). В первые квадратные скобки уравнения заключены члены первого порядка малости, а во вторые – члены второго порядка малости.

Способ последовательных приближений предполагает решение уравнения в несколько этапов. На первом из них уравнение решается в нулевом приближении, при отброшенных поправочных членах. Второй этап дает нам решение в первом приближении. Для этого в уравнении сохраняются поправки первого порядка малости, а все меньшие поправки отбрасываются, после чего уравнение линеаризуется путем приближенного преобразования оставшихся поправочных членов в свободный член уравнения через найденное уже решение в нулевом приближении. Третий этап дает нам решение во втором приближении. В исходном уравнении на этом этапе сохраняются поправки первого и второго порядка малости и по аналогии с предыдущим этапом приближенно преобразуются в свободный член уравнения. При этом для преобразования поправок первого порядка малости используется решение первого приближения, а для поправок второго порядка – решение нулевого приближения и т. д. Погрешность каждого приближения оценивается по относительной величине отбрасываемых поправочных членов.

Дальнейшие действия определяются видом граничных условий, формой испытуемого образца, определяемых параметров и структурой расчетных формул. Подробный анализ этих факторов и принципиальные схемы соответствующих измерительных калориметрических устройств рассмотрены в [3]. Следует отметить, что чаще всего поправки на нелинейность целесообразно использовать для выбора такого режима опыта, когда их можно не учитывать. В тоже время использование компъютерной техники позволяет их оценку, в том числе и в процессе эксперимента. Последнее особенно важно при изучении теплофизических свойств веществ в зонах структурных и фазовых превращений [3].

Заметим в заключение, что имеющийся на рынке обширный ассортимент комплектующих узлов, вычислительных компьютерных программ и типовых полупроводниковых модулей дает прекрасную возможность современным исследователям создавать разнообразные многофункциональные автоматические теплофизические приборы и устройства с совершенно новыми научными и техническими возможностями, которые были недоступны предыдущим поколениям

теплофизиков-прибористов. Их появление ознаменовало начало новой эпохи в технике и даже в фундаментальной науке.

Литература.

1. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – Л.: Энергия, 1973. – 144 с.

2. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; Под ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отдние, 1986. – 256 с.

З.Теплофизические измерения / Е.С. Платунов, И.В.Баранов, С.Е.Буравой, В.В. Курепин: Учеб. Пособие / Под ред. Е.С. Платунова. - СПб.: СПб ГУНИПТ, 2010 – 738 с. ISBN 978-5-89565-213-8/

### СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

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

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

### АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ

### А.В. Шарков, В.А. Кораблев, Д.С. Макаров, С.Л. Макаров

Санкт-Петербургский государственный научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

#### Sharkov@grv.ifmo.ru

Одной из важных проблем изучения воздействия высокоинтенсивных тепловых потоков на теплозащитные устройства и покрытия является одновременное многоканальное измерение плотностей тепловых потоков и температур с высокой частотой.

Для измерения тепловых потоков разработан датчик, в основе которого лежит метод Гардона. Чувствительным элементом является тонкий диск из нержавеющей стали, охлаждаемый по краям. Сигнал от чувствительного элемента получают с помощью двух константановых электродов, приваренных в центре и на краю диска, в результате чего образуется дифференциальная термопара. Края диска поддерживаются при постоянной температуре при помощи теплоемкого цилиндра из стали, защищенного с боковой поверхности высокотемпературной теплоизоляцией и экранами из нержавеющей стали. Сигнал от термопары возникает из-за разности температур центра и края диска при воздействии теплового потока и пропорционален его плотности. Датчики теплового потока имеют рабочий диапазон измеряемых тепловых потоков до 50 кВт/м<sup>2</sup> и могут работать в среде с температурой до 600<sup>0</sup>С в течение 15 минут.

Градуировка датчиков проводилась на специально созданном стенде. Исследования показали, что при воздействия нестационарного теплового потока датчик имеет характеристику инерционного звена с постоянной времени 3 секунды. Основная погрешность измерения не превышает 8%.

Температурные измерения производятся с помощью термопар «хромель-алюмель», выполненных из электродов диаметром 0,2 мм в едином кабеле в изоляции из кремнеземного волокна.

Сигналы от датчиков тепловых потоков и термопар измеряются и обрабатываются с помощью специальной автоматизированной системы, включающей устройства коммутации, усиления, аналого-цифрового преобразования сигналов и их обработки с помощью персонального компьютера. Эта система построена по модульному принципу и позволяет обрабатывать сигналы одновременно от 16 датчиков одним модулем. Допускается параллельное соединение 15 модулей, таким образом максимальное число датчиков равно 240.

Для достижения требуемой точности измерения выполняется индивидуальная калибровка каждого канала, сохраняемая в энергонезависимой памяти управляющего микроконтроллера. Частота измерений составляет 800 Гц. Для снижения влияния электромагнитной наводки от питающей сети выполняется программная фильтрация измеренного сигнала.

Питание системы осуществляется через USB-порт, что позволяет использовать переносной компьютер и проводить мобильные измерения.

## НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВЛАГИ В ТОНКИХ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ОРТОТРОПНЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

### В.П. Беляев, С.В. Мищенко, П.С. Беляев

# ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия

### bps@asp.tstu.ru

*Ключевые слова и фразы*: неразрушающий контроль; капиллярно-пористый материал, коэффициент диффузии влаги; влагосодержание; гальванический преобразователь содержания влаги в твердой фазе; электродвижущая сила; измерительное устройство; автоматизированная система контроля.

*Аннотация*: в статье рассматривается метод неразрушающего контроля коэффициента диффузии влаги в тонких изделиях из ортотропных капиллярно-пористых материалов.

Ортотропные материалы характеризуются существенным различием свойств в перпендикулярных направлениях (например, вдоль и поперек волокон), поэтому применение известных методов неразрушающего контроля коэффициента диффузии влаги [1,2] в них связано со значительными погрешностями вследствие неадекватности используемого математического описания процесса массопереноса в листовом материале. Кроме того, известные методы не позволяют определять коэффициент диффузии в различных направлениях ортотропного листового материала, например, бумаги в машинном и поперечном направлении.

Предлагаемое техническое решение направлено на повышение точности неразрушающего контроля и обеспечение возможности определения коэффициента диффузии влаги в различных направлениях ортотропного листового материала.

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем: исследуемый образец из листового капиллярно-пористого материала с равномерным начальным распределением влаги помещают на плоскую подложку из не смачиваемого водой материала, например фторопласта.

К поверхности образца прижимается измерительное устройство - зонд с импульсным линейным источником влаги и расположенными с обеих сторон линии импульсного преобразователя. увлажнения электродами гальванического Электроды гальванического преобразователя выполнены в виде прямолинейных отрезков и расположены на прямых, параллельных линии импульсного увлажнения, и на одинаковом заданном расстоянии от нее. Зонд имеет прямолинейный паз, в котором может перемещаться движущийся источник влаги постоянной производительности. После подачи линейного импульса влаги источник влаги удаляется из зонда, заглушкой, а сам зонд обеспечивает паз герметизируется прямолинейный влагоизоляцию поверхности образца в зоне действия источника и прилегающей к ней области контроля распространения влаги. После подачи импульса влаги (мгновенного увлажнения линии поверхности изделия) фиксируют изменение электродвижущей силы (ЭДС) гальванического преобразователя во времени с помощью разработанной автоматизированной системы контроля.

Для обеспечения контроля влагопроводности в различных направлениях ортотропного материала линию импульсного воздействия ориентируют в заданном направлении материала (например, при исследовании бумаги - в машинном или поперечном

направлении). При этом обеспечивается однонаправленный массоперенос в нужном направлении, не искаженный массопереносом в направлении, перпендикулярном к исследуемому. За счет этого повышается точность контроля и возможность определения коэффициента диффузии влаги в различных направлениях ортотропного листового материала.

Измерительное устройство сконструировано с учетом соблюдения следующих условий: минимальные размеры линии импульсного воздействия не менее  $20(x_0 + L)$ , а минимальные размеры изделия относительно линии импульсного воздействия - не менее  $20 x_0$ , где  $x_0$ - расстояние от линии импульсного источника до прямых, на которых расположены электроды гальванического преобразователя длиной *L*. Поэтому процесс распространения влаги в плоском изделии из листового материала после нанесения линейного импульса влаги аналогичен распространению влаги в неограниченной среде при нанесении импульсного воздействия от плоского источника массы. При этом массоперенос может описываться краевой задачей:

$$\frac{\partial U(x,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial U(x,\tau)}{\partial x} \right] + \frac{W}{\rho_0} \delta(x,\tau),$$
  
$$\tau > 0, \ 0 \le x < \infty,$$
  
$$U(x,0) = U_0; \ \frac{\partial U(0,x)}{\partial x} = 0; \ U(\infty,\tau) = U_0;$$

где  $U(x,\tau)$  - концентрация влаги в исследуемом изделии на расстоянии *x* от линейного источника импульса массы в момент времени  $\tau$ ; *D* - коэффициент диффузии влаги;  $\delta(x,\tau) - \delta$ -функция Дирака;  $\rho_0$  – плотность абсолютно сухого исследуемого материала; *W* – мощность «мгновенного» источника влаги, подействовавшего в начале координат x = 0, вычисляемая как отношение количества влаги (подведенной к контролируемому изделию) к произведению длины линии *L* импульсного воздействия на толщину *h* исследуемого листового материала;  $U_0$  – начальное влагосодержание в исследуемом материале в момент времени  $\tau = 0$ .

В этом случае изменение влагосодержания в зоне действия источника описывается функцией:

$$U(x,\tau) = W / \left(\rho_0 \sqrt{4\pi D\tau} \exp\left[x^2 / 4D\tau\right]\right)$$

При толщине листового материала  $h < 10 x_0$  коэффициент диффузии влаги может быть определен по расчетному соотношению:

$$D = x_0^2 / (2\tau_{\rm max})$$

где  $\tau_{\text{max}}$  - время, соответствующее максимуму на кривой  $U(x_0, \tau)$  изменения влагосодержания на расстоянии  $x_0$  от линейного источника.

В предлагаемом техническом решении для фиксирования максимума влагосодержания на расстоянии x<sub>0</sub> от источника применяются миниатюрные электроды гальванического преобразователя в виде прямолинейных отрезков. Причем электроды располагаются на прямых, параллельных линии импульсного увлажнения с обеих сторон этой линии. ЭДС гальванического преобразователя определяется энергией связи влаги с контактирующим с поверхностями его Так материалом, электродов. как распространение влаги при организации данного метода осуществляется симметрично относительно линии импульсного воздействия, а линии размещения каждого из электродов находятся на одинаковом заданном расстоянии от нее, то влагосодержание на каждой линии расположения электродов будет одинаковым и зависящем только от расстояния x<sub>0</sub> до линии импульсного увлажнения материала [3]. Только в этом случае связь ЭДС гальванического преобразователя наблюдается однозначная с влагосодержанием материала на линии, отстоящей от линейного источника на расстоянии x<sub>0</sub>.

Так как статическая характеристика гальванического преобразователя монотонна [3] и не зависит от направления распространения влаги в исследуемом ортотропном материале, то в момент достижения влагосодержанием  $U(r_0, \tau)$  своего максимального значения ЭДС гальванического преобразователя также достигает своего максимума. Это позволяет не проводить градуировку гальванических преобразователей по каждому исследуемому материалу, а определять время достижения максимума на кривой изменения влагосодержания по времени достижения максимума ЭДС гальванического преобразователя.

Это позволяет существенно повысить оперативность измерения коэффициента диффузии влаги в изделиях из листовых ортотропных капиллярно-пористых материалов, причем при условии обеспечения неразрушающего контроля.

Ниже в качестве примера представлены фрагменты таблиц 1 и 2 результатов определения коэффициента диффузии влаги в машинном и поперечном направлениях туалетной бумаги толщиной 0,096 мм, плотностью в сухом состоянии 190 кг/м. куб. (общее количество исследований по каждой системе капиллярно-пористый материал – растворитель составляло не менее 20 опытов). Величина импульса влаги составляла 8 микролитров, длина линии импульсного воздействия 80 мм. Расстояние от линейного источника влаги до линий расположения электродов гальванического преобразователя – 3 мм.

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований коэффициента диффузии вл	аги в
машинном направлении бумаги (r <sub>0</sub> =3,0·10 <sup>-3</sup> ,м)	

maintinom nanpabienni oymain (10 0,010 3m)							
№ опыта	Время достижения максимума кривой <i>E</i> ( <i>r</i> , <i>τ</i> ), с	Коэффи- циент диффузии $D_i \cdot 10^9$ , м²/с	Математи- ческое ожидание $\overline{D} \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - \overline{D}) \cdot 10^9$ , $M^2/c$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18},$ M <sup>4</sup> /c <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %	
8	623,3	7,22		-1,54	2,3716		
9	652,2	6,90		-1,86	3,4596		
10	554,2	8,12	8,76	-0,64	0,4096	8,5 %	
11	635,6	7,08		-1,68	2,8224		
12	411,0	10,95		+2,19	4,7961		

Таблица 2

## Результаты экспериментальных исследований коэффициента диффузии влаги в поперечном направлении бумаги (*r*<sub>0</sub>=3,0·10<sup>-3</sup>,м)

Davaa			<u>م م</u>		-
Время достижени максимум кривой <i>E</i> ( <i>r</i> , <i>τ</i> ), с	коэффи- циент а диффузии $D_i \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Математи- ческое ожидание $\overline{D} \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - \overline{D}) \cdot 10^9,$ $M^2/c$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18},$ M <sup>4</sup> /c <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
8 1039,3	4,33		-1,09	1,1881	
9 901,8	4,99		-0,43	0,1849	
10 717,7	6,27	5,42	+0,85	0,7225	7,4 %
11 727,0	6,19		+0,77	0,5929	
12 687,0	6,55		+1,13	1,2769	

Погрешность результата измерения равна половине доверительного интервала и определялась следующим образом:  $\overline{\delta} = \frac{t_{\alpha,n}S_n}{\overline{X}\sqrt{n}}$ ,

где  $S_n = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2 / (n-1)}$  - среднеквадратическая погрешность отдельного

измерения;  $\overline{X}$  - математическое ожидание случайной величины;  $t_{\alpha,n}$  - коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $\alpha$  и количестве измерений *n*.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что случайная погрешность результата определения коэффициента влагопроводности в туалетной бумаге при двадцатикратных испытаниях ( $t_{\alpha,n} = 2,1$  при  $\alpha = 0,95$ ) составляет 8,5 % и 7,4 % при влагопереносе соответственно в машинном и поперечном направлениях. Длительность эксперимента не превышает 18 минут.

### Литература

1. Беляев М.П., Беляев В.П. Неразрушающий экспресс-контроль коэффициента диффузии полярных растворителей в тонких изделиях // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов, 2008. – Т. 14, № 1. – С. 41 – 47. 2. Belyaev V.P., Mishchenko S.V., Belyaev P.S. Determining the Diffusion Coefficient of Ethanol in Paper Filters // Science prospects. – 2011, №10. – Р. 181-183.

3. Mishchenko S.V., Belyaev P.S., Gladkikh V.A., Safronova E.N. Effective Diffusion Coefficient of Active Solvents in Composite Polymeric Materials // Drying Technology.-1999.- V. 17, № 10.-P. 2151-2167.

## ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАБОТ ПО ВЫБОРУ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

### С.В. Мищенко, С.В. Пономарев, А.В. Гуров, А.Г. Дивин, П.В. Балабанов, Д.А. Дивина

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия

### kafedra@uks.tstu.ru

На основе накопленного в ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» опыта [1-10] управления качеством процессов и продукции, а также разработки автоматизированных систем теплофизических измерений (АСТИ) рекомендуется выполнение следующих этапов работ по выбору оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ.

1. Составление математической модели процессов теплопереноса в исследуемом образце в ходе экспериментального измерения теплофизического свойства (после согласования и утверждения технического задания на проектирование АСТИ).

2. Принятие решения о том, какая безразмерная величина (достаточно легко контролируемая в ходе эксперимента) может быть принята в качестве параметра, в зависимости от значения которого будут приниматься решения о выборе оптимальных условий получения и последующей обработки экспериментальных данных, а затем и о завершении эксперимента.

3. Получение расчетной зависимости (формулы) для вычисления искомого теплофизического свойства исследуемого вещества по экспериментальным данным.

4. Построение математической модели погрешностей измерения теплофизического свойства (на основе ранее полученной расчетной зависимости) в зависимости от выбранной на втором этапе безразмерной величины (параметра).

5. Применение математических методов оптимизации для теоретического решения задачи выбора оптимальных режимных параметров проведения эксперимента и рациональных конструкционных размеров измерительного устройства (ячейки).

6. Проектирование и изготовление макета измерительного устройства (ячейки) и блоков его подключения к компьютеру, а затем проведение теплофизических измерений с использованием эталонных материалов с известными теплофизическими свойствами для того, чтобы:

 экспериментально подтвердить правильность полученного (на пятом этапе) теоретического решения задачи оптимизации;

– разработать методику введения поправок в результаты измерения теплофизического свойства исследуемых материалов.

1. Проектирование и изготовление измерительного устройства (ячейки) и блока подключения этой ячейки к компьютеру (Hardware), а также составление и отладка программного обеспечения (Software).

2. Объединение созданных Hardware и Software в единую АСТИ, а затем проведение ее испытаний для оценки реальных метрологических характеристик системы и их соответствия требованиям технического задания.

В докладе приводится пример решения задач по выбору оптимальных режимных параметров метода плоского «мгновенного» источника тепла [10] и рациональных конструкционных размеров устройства (ячейки) для осуществления этого метода.

### Литература

- 1. Управление качеством продукции. Инструменты и методы менеджмента качества: Учебное пособие / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, В.Я. Белобрагин и др. М.: РИА «Стандарты и качество», 2005. 248 с.
- 2. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений : под ред. С.В. Пономарева / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 408 с.
- Пономарев, С.В. Методы и устройства для измерения эффективных теплофизических характеристик потоков технологических жидкостей / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1997. – 248 с.
- Ponomarev, S.V. Measurements of Thermophysical Properties by Laminar Flow Methods / S.V. Ponomarev, , S.V. Mishchenko, T.F. Irvine. - New-York: Begell House Inc., 2001. – 278 p.
- 5. Пономарев, С.В. Оценка погрешностей измерения теплофизических свойств твердых материалов / С.В. Пономарев, П.В. Балабанов, А.В. Трофимов // Измерительная техника. 2004. №1. С.44-47.
- Пономарев, С.В. Повышение точности метода измерения теплофизических свойств за счет выбора рациональных параметров проведения эксперимента и обработки опытных данных / С.В. Пономарев, П.В. Балабанов, В.Ф. Сорочинский, А.С. Щекочихин // Вестник ТГТУ. – 2009. – том 15, №4. – С. 718-728.
- 7. Пономарев, С.В. О выборе оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом линейного «мгновенного» источника тепла / С.В. Пономарев, И.Н. Исаева, С.Н. Мочалин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Том 76, №5. С. 32-36.
- 8. Мищенко, С.В. К вопросу о погрешностях измерения коэффициента диффузии пористых материалов / С.В. Мищенко, С.В. Пономарев, С.Г. Толстых, С.С. Толстых // Вестник ТГТУ. 2003. Том 9. №2. С.150-165.
- Мочалин, С.Н. Измерение характеристик влагопереноса тонколистовых капиллярно-пористых материалов методом «мгновенного» источника влаги : монография / С.Н. Мочалин, С.В. Пономарев. – М. : Изд-во «Спектр», 2010. – 100 с.
- Гуров, А.В. Выбор оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом плоского «мгновенного» источника тепла / А.В. Гуров, Г.А. Соседов, А.Е. Родина, С.В. Пономарев // Измерительная техника. – 2012. – №10. – С. 47-49.

## ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРНОГО РЕЖИМА ТРЕТЬЕГО РОДА

### Д.А. Дивина, С.В. Пономарев, А.Г. Дивин

# ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", г. Тамбов, Россия

### divinadar@yandex.ru

Знание теплофизических характеристик (ТФХ) перерабатываемых материалов, а также их зависимости от температуры позволяет выбирать оптимальные режимы работы технологического оборудования, снижая тем самым уровень брака, повышая эффективность и конкурентоспособность производств [1]. Разработчики новых материалов могут использовать ТФХ как исходные данные для проектировки нового производственного оснащения. В связи с этим, существует необходимость применения методов и средств определения ТФХ, соответствующих современным требованиям точности и обеспечивающих при этом минимальные затраты.

Перспективным направлением в этой сфере является метод регулярного режима третьего рода. Одним из его важных достоинств при определении ТФХ является возможность достаточно просто регистрировать фазовый сдвиг температурных волн во времени, что создает преимущество, так как главной измеряемой величиной становится время, являющееся одной из наиболее точно измеряемых физических величин [2]. Целью данного исследования является повышение точности измерения ТФХ материалов за счет выбора оптимальных режимов теплофизического эксперимента, а именно времени периода колебаний температуры в исследуемом образце, а также за счет автоматизации обработки экспериментальных данных в среде графического программирования LabView.

Для достижения этой цели в работе была определена математическая модель погрешности измерения коэффициента температуропроводности, произведен ее анализ и определено оптимальное значение безразмерного параметра  $\psi$  равного отношению времени запаздывания температур в исследуемом образце к периоду их колебаний, разработана конструкция измерительного устройства и программное обеспечение для управления ходом эксперимента.

Большой вклад в теорию метода регулярного режима третьего рода (методом температурных волн) внесли такие видные ученые, как Л.П. Филлипов, С.Н. Кравчун, А.А. Липаев, А.Д. Ивлиев и др [3]. Со времени опубликования фундаментальной монографии Л.П.Филиппова "Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева" [4, 5] 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 [4, 5].

### 1 МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

На рисунке 1 приведена физическая модель устройства для осуществления метода регулярного режима третьего рода.

Исследуемый образец 1, выполненный в виде плоской пластины толщиной H, помещенной на верхнюю поверхность источника 2 внешнего периодического температурного воздействия, выполненного на основе элемента Пельтье. Внутри образца на расстоянии x друг от друга размещены два датчика температуры 3 и 4, выполненные в виде термопар или термометров сопротивления. Для уменьшения утечек теплоты в окружающую среду верхняя поверхность образца 1 покрыта теплоизоляцией 5.



Рисунок 1 - Физическая модель устройства для реализации метода регулярного режима третьего рода.

Регулярный режим третьего рода устанавливается в исследуемом образце по истечении некоторого промежутка времени после того момента, когда на поверхность этого образца начал действовать источник гармонических колебаний температуры [2, 6]. Рассмотрим процессы теплопереноса в плоском образце, на поверхности x=0 которого задан гармонический закон изменения температуры во времени  $\mathcal{G}(0,\tau) = \mathcal{G}_{max} \cdot \cos(\omega \cdot \tau)$ . Температурное поле во внутренних точках образца описывается выражением [1, 2]:

$$\mathcal{G}(x,\tau) = \mathcal{G}_{\max} \cdot \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a \cdot \tau_0}}\right) \cdot \cos\left(\omega \cdot \tau - x \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a \cdot \tau_0}}\right),\tag{1}$$

где  $\mathscr{G}(x,\tau) = T(x,\tau) - T_0$  - температура исследуемого образца в точке с координатой x в момент времени  $\tau$ , отсчитываемая от установившегося среднего значения температуры  $T_0$  на поверхности исследуемого образца;  $T(x,\tau)$  - температура исследуемого образца на глубине x в момент времени  $\tau$ ;  $\mathscr{G}_{max}$  - амплитуда гармонических колебаний температуры на поверхности x = 0 относительно установившегося среднего значения температуры  $T_0$  на поверхности исследуемого образца;  $a - \kappa оэффициент$  температуры  $T_0$  на поверхности исследуемого образца;  $a - \kappa оэффициент$  температуропроводности;  $\tau_0$  – период гармонических колебаний температур;  $\omega = \frac{2 \cdot \pi}{\tau_0}$  –

частота гармонических колебаний.

Задача оптимизации режимных параметров метода и конструкционного размера устройства может быть сформулирована следующим образом: для значения коэффициента температуропроводности a, например, для середины диапазона исследуемого свойства  $a_{min} < a < a_{max}$  найти такие значения периода  $\tau_0$  гармонических колебаний и геометрического размера x, чтобы погрешность определения коэффициента температуропроводности была минимальной.

Соотношение (1) является базовым для построения двух методов контроля теплофизических свойств материалов [2,6]:

- по отношению амплитуд гармонических колебаний, измеренных в двух точках образца;

60

по величине сдвига фаз гармонических колебаний, измеренных в двух точках образца.
 В данной работе рассматривается случай, когда коэффициент температуропроводности определяется из соотношения

$$a = \frac{x^2 \cdot \tau_0}{4 \cdot \pi \cdot [\tau_3(x)]^2}, \qquad (2)$$

где  $\tau_{3}(x)$  - запаздывание во времени гармонических колебаний с периодом  $\tau_{0}$  на глубине *x* по сравнению с гармоническими колебаниями на поверхности *x*=0 образца. Проведем оценку погрешностей измерения температуропроводности по величине сдвига фаз гармонических колебаний между двумя поверхностями *x*=0 и *x*=*x* образца. Основываясь на формуле (2), получим расчетное соотношение для вычисления среднеквадратичной оценки относительной погрешности  $\delta a$  измерения коэффициента температуропроводности.

Используя стандартную процедуру [2] вычисления погрешностей косвенных измерений, запишем

$$\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{4 \cdot \left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0}\right)^2 + 4 \cdot \left(\frac{\Delta \tau_c}{\tau_c}\right)^2} = \sqrt{4(\delta x)^2 + (\delta \tau_0)^2 + 4(\delta \tau_c)^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta x$ ,  $\delta x = \frac{\Delta x}{x}$  - абсолютная и относительная погрешности измерения расстояния между двумя поверхностями с координатами *x*=0 и *x*=*x*;  $\Delta \tau_c$ ,  $\delta \tau_c = \frac{\Delta \tau_c}{\tau_c}$  - абсолютная и относительная погрешности определения времени запаздывания  $\tau_s$ ;  $\Delta \tau_0$ ,  $\delta \tau_0 = \frac{\Delta \tau_0}{\tau_0}$  - абсолютная и относительная погрешности измерения периода  $\tau_0$  колебаний.

Обозначим  $\Psi = \frac{\tau_c}{\tau_0}$  - отношение времени запаздывания  $\tau_3$  гармонических колебаний в точке с координатой *x* к периоду  $\tau_0$  гармонических колебаний. Если принять, что  $\Delta \tau_c = \Delta \tau_0 = \Delta \tau$ , то  $\delta \tau_c = \frac{\Delta \tau}{\tau_c}$  можно представить в виде

$$\delta \tau_{\varsigma} = \frac{\Delta \tau}{\tau_{\varsigma}} = \frac{\Delta \tau}{\tau_{0}} \cdot \frac{\tau_{0}}{\tau_{\varsigma}} = \frac{\Delta \tau}{\tau_{0}} \cdot \frac{1}{\psi} = \delta \tau_{0} \cdot \frac{1}{\psi}, \qquad (4)$$

где  $\delta \tau_0 = \frac{\Delta \tau}{\tau_0}$ ,  $\delta \tau_s = \frac{\Delta \tau}{\tau_s}$  - относительные погрешности измерения периода гармонических колебаний  $\tau_0$  и времени запаздывания  $\tau_3$ .

Учитывая, что  $\frac{\partial \mathscr{G}(x,\tau)}{\partial \tau} \approx \frac{\Delta \mathscr{G}}{\Delta \tau}$ , получаем соотношение  $\Delta \tau \equiv \Delta \tau (x) = \frac{\Delta \mathscr{G}}{\frac{\partial \mathscr{G}(x,\tau)}{\partial \tau}},$  (5)

позволяющее вычислить абсолютную погрешность  $\Delta \tau_{s}(x)$  определения времени запаздывания на глубине *x* образца по известному значению абсолютной погрешности  $\Delta \mathcal{G}$  измерения температуры  $\mathcal{G}(x, \tau)$ .

Продифференцировав (1), получаем

$$\frac{\partial \mathcal{G}(x,\tau)}{\partial \tau} = (-\omega) \cdot \mathcal{G}_{\max} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi \cdot x^2}{a \cdot \tau_0}}\right) \cdot \sin\left(\omega \cdot \tau - \sqrt{\frac{\pi \cdot x^2}{a \cdot \tau_0}}\right). \tag{6}$$

Из (5) и (6) следует, что

$$\Delta \tau = \frac{\Delta \mathcal{G}}{\left(-\frac{2 \cdot \pi}{\tau_0}\right) \cdot \mathcal{G}_{\max} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi \cdot x^2}{a \cdot \tau_0}}\right) \cdot \sin\left(\omega \cdot \tau - \sqrt{\frac{\pi \cdot x^2}{a \cdot \tau_0}}\right)},$$
(5a)

где принято во внимание, что  $\omega = 2 \cdot \pi / \tau_0$ .

С учетом того, что наиболее благоприятные условия для измерения значения  $\tau_{2}$ достигаются при  $\sin\left(\omega\cdot\tau - \sqrt{\frac{\pi\cdot x^2}{a\cdot\tau_0}}\right) = 1$ , из (5a) следует, что

$$\delta \tau_{0} = \frac{\Delta \tau}{\tau_{0}} = \frac{\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta_{\max}}}{(-2 \cdot \pi) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi \cdot x^{2}}{a \cdot \tau_{0}}}\right)} = \frac{\delta \vartheta_{\max}}{(-2 \cdot \pi) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi \cdot x^{2}}{a \cdot \tau_{0}}}\right)}, \quad (7)$$

где  $\delta \vartheta_{\max} = \frac{\Delta \vartheta_{\max}}{\vartheta_{\max}}$  - относительная погрешность измерения амплитуды  $\vartheta_{\max}$ 

гармонических колебаний температуры на поверхности x=0. При *х*=0 из уравнения (7) получим

$$\delta \tau_0 = \frac{\Delta \tau}{\tau_0} = \frac{\delta \mathcal{G}_{\text{max}}}{(-2 \cdot \pi)} . \tag{8}$$

При  $x \neq 0$  на основании (7) с учетом выражения (4) получаем

$$\delta \tau_{3} = \frac{\delta \vartheta_{\max}}{(-2 \cdot \pi) \cdot \psi \cdot \exp(-2 \cdot \pi \cdot \psi)} .$$
(9)

В формуле (9) принято во внимание, что  $\phi = \sqrt{\frac{\pi x^2}{a\tau_0}}$ , где  $\phi$  - сдвиг по фазе между гармоническими колебаниями на поверхности x = 0 и в точке с координатой x, причем  $\varphi = 2\pi \frac{\tau_3}{\tau_0} = 2\pi \psi$ . С учетом изложенного, получаем, что  $\sqrt{\frac{\pi x^2}{a \tau_0}} = \varphi = 2\pi \psi$ .

Подставив (8) и (9) в (3), получаем

$$\delta a = \sqrt{4 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\delta \mathcal{P}_{\max}}{2 \cdot \pi}\right)^2 + 4 \cdot \left(\frac{\delta \mathcal{P}_{\max}}{2 \cdot \pi \cdot \psi} \cdot \exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)\right)^2}_{\text{ИЛИ}}$$
$$\delta a = \sqrt{4 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\delta \mathcal{P}_{\max}}{2 \cdot \pi}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{4}{\psi^2} \cdot \left[\exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)\right]^2\right)} \tag{10}$$

Соотношение (10) показывает, что среднеквадратичная оценка погрешности  $\delta a$ измерения коэффициента температуропроводности а представляет собой функцию  $\delta a = f(\delta x, \delta \theta_{\max}, \psi)$ , значения аргументов которой  $\delta x$ ,  $\delta \theta_{\max}, \psi$  определяются конструкцией измерительного устройства, условиями проведения эксперимента и свойствами исследуемого материала.

По полученным формулам были рассчитаны среднеквадратичные относительные погрешности (см. рисунок 2) для различных значений х, у и выбраны оптимальные

параметры, обеспечивающие наименьшую погрешность измерения коэффициента температуропроводности исследуемого материала.

При выполнении расчетов были использованы следующие значения:  
$$a=1,2\cdot10^{-7}$$
м<sup>2</sup>/с,  $x=2...5$  мм,  $\Delta x=0,05$  мм,  $\Delta \mathcal{P}=0,1^{\circ}$ С,  $\mathcal{P}_{max}=10^{\circ}$ С,  $\tau_0=100...1000$  с.



Рисунок 2. График зависимости  $\delta a=f(\psi)$  для различных x (при x=2...5м $\psi$ )  $\tau_0=100...1000$ с).

Из графика, изображенного на рисунке 2, видно, что для разных значений x минимумы погрешностей  $\delta a$  приходятся на одно и то же значение параметра  $\psi$ .

Найдем значение величины  $\psi$ , при котором достигается минимальная погрешность  $\delta a$  измерения коэффициента температуропроводности. Для этого воспользуемся необходимым условием экстремума функции (10) в виде уравнения

$$\frac{\partial}{\partial \psi} \cdot (\delta a) = \frac{\partial}{\partial \psi} \sqrt{4 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\delta \vartheta_{\max}}{2 \cdot \pi}\right)^2 + 4 \cdot \left(\frac{\delta \vartheta_{\max}}{2 \cdot \pi \cdot \psi} \cdot \exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)\right)^2} = 0.$$

Принимая во внимание, что  $\delta x$  и  $\delta \vartheta_{\text{max}}$  не зависят от переменной  $\psi$ , получаем, что производная  $\frac{\partial}{\partial u} \cdot (\delta a)$  пропорциональна следующему выражению

$$\frac{\partial}{\partial \psi} \cdot (\delta a) \sim \frac{\partial}{\partial \psi} \left[ \frac{4 \cdot \delta \vartheta_{\max}}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)}{\psi} \right] = \frac{4 \cdot \delta \vartheta_{\max}}{2 \cdot \pi} \left( \frac{\exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)}{\psi} \right)' =$$
$$= \frac{2 \cdot \delta \vartheta_{\max}}{\pi} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \exp(2 \cdot \pi \cdot \psi) \cdot \psi - \exp(2 \cdot \pi \cdot \psi)}{\psi^2} =$$
$$= 4 \cdot \delta \vartheta_{\max} \cdot \frac{\exp(2 \cdot \pi \cdot \psi) \cdot (2 \cdot \pi \cdot \psi - 1)}{\psi^2} = 0$$

(11)

Из уравнения (11) следует, что минимальное значение относительной погрешности  $\delta a$  измерения коэффициента температуропроводности достигается при ( $2\pi\psi$ -1)=0, т.е. при  $\psi$ =1/( $2\pi$ )=0,159155≈0,16. Видно, что полученная оценка величины  $\psi$ ≈0,16 полностью соответствует результатам численных расчетов, проиллюстрированных на рис.3.

Из рис. 2 видно, что минимальные значения погрешностей  $\delta a$  измерения коэффициента температуропроводности *а* достигаются при постоянном значении  $\psi \approx 0,16$ , но при различных значениях периода  $\tau_0$  гармонических колебаний температуры. Из изложенного выше следует, что для выбора оптимального режимного параметра  $\psi \approx 0,16$  процесса измерения, в ходе эксперимента необходимо контролировать величину  $\tau_3$ 

параметра  $\psi = \frac{\tau_3}{\tau_0}$  и, за счет изменения периода  $\tau_0$  гармонических колебаний

температуры, поддерживать значение разности (ψ-0,5/π)≤ε, не превышающее наперед заданную малую величину ε≈(0,005…0,009).

### 2 КОНСТРУКЦИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Процессы сбора данных и задания режима нагрева в измерительной установке (см. рис. 3) полностью автоматизированы и протекают под управлением персонального компьютера [7]. Подключение элемента Пельтье к блоку питания 5 В осуществляется через контакты реле  $K^2$  и  $K^3$ . Для предотвращения короткого замыкания, при переключении полярности подводимого напряжения используется контакт реле  $K^1$ . Коммутация реле происходит с использованием дискретных входов-выходов платы USB 6008, а измерение температуры через аналоговые каналы 24-битного АЦП платы NI USB 9111А.



Рисунок 3. Схема измерительной установки, где *А1* – измерительное устройство, *А2* – плата сбора данных NI USB 9111A, *А3* - плата NI USB 6008, *А4* – блок питания

Применение элемента Пельтье позволило отказаться от использования жидкостных термостатов, что благоприятно сказалось на уменьшении габаритов и массы измерительной установки.

### 3 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерительные операции при определении коэффициента температуропроводности материалов проводятся как оператором, так и автоматически под управлением персонального компьютера [7].

Образец исследуемого материала изготавливается в виде пластины размером 50×50 мм, на нижней и верхней поверхностях которой, имеются канавки для кабельных термопар типа КТХА (производства ОАО Tesey (Россия). Для уменьшения теплового контактного сопротивления поверхности исследуемого образца, а также чувствительные элементы термоэлектрических преобразователей перед экспериментом смазываются силиконовым маслом ПМС-20. Расстояние между рабочими спаями термопар принимается равной толщине пластины и скорректировано с учетом толщины их чувствительных элементов. Диаметр защитной трубки термопары и толщина пластины измерялись микрометром.

При создании программного обеспечения измерительной установки были использованы технологии компании National Instruments, что позволило достичь цели исследования за более короткий срок при небольших затратах.

Программа, осуществляющая управление экспериментом по определению температуропроводности материалов методом регулярного режима третьего рода предназначена для контроля и управления ходом теплофизического эксперимента по определению коэффициента температуропроводности твердых, сыпучих или жидких материалов. Она позволяет задавать период гармонических колебаний температуры в плоском исследуемом образце за счет периодического изменения полярности напряжения питания элемента Пельтье, расположенного под образцом. Коэффициент температуропроводности вычисляется по разности фаз сигналов термоэлектрических преобразователей, рабочие спаи которых расположены в образце на известном расстоянии друг от друга. Лицевая панель управления виртуального прибора представлена на рис. 3.

Программное обеспечение может быть использовано в учебном процессе студентами, бакалаврами и магистрами, обучающимся по направлениям теплофизического профиля.



Рисунок 3. Лицевая панель программы (эксперимент по определению температуропроводности полиэтилена высокого давления 15803-020)

При запуске программы и включении измерительной установки экспериментально определяется значение  $\psi$ , после чего оператором подбирается такое значение периода переменного теплового воздействия, при котором значение  $\psi$  будет близко к 0,16. При этом определение времени запаздывания температур, измеренных в разных точках образца, осуществляется с помощью стандартных инструментов LabView.

### 4 АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Для того чтобы сконструировать измерительное устройство в соответствии с математической разработанной моделью И определить теплофизические характеристики исследуемого материала с минимальными погрешностями, необходимо знать источники возможных отклонений результатов измерений от действительных теплофизических характеристик. Это позволит спроектировать значений измерительное устройство и разработать методику выполнения измерений с учетом выявленных источников погрешностей, что в итоге обеспечит требуемое качество измерений.

Использование причинно-следственной диаграммы (рис. 4) помогает избежать дублирования при рассмотрении источников погрешностей и позволяет сгруппировать составляющие погрешности, суммарный эффект которых можно оценить непосредственно.



Рисунок 4. Диаграмма причина-следствие для погрешности измерения коэффициента температуропроводности

Погрешность метода включает в себя составляющие, возникающие в основном из-за неадекватности принятой математической модели температурного поля в измерительном устройстве вследствие принятых допущений и упрощений.

Инструментальная погрешность, как правило, является наиболее значимой из всех составляющих погрешности. Она определяется несовершенством средства измерения, влиянием мешающих величин на объект и средство измерения.

Погрешность оператора определяется лицом, производящим измерения. С увеличением степени автоматизации измерительных процедур эта составляющая становится пренебрежимо малой.

Погрешность обработки результатов измерений возникает из нелинейности статических характеристик измерительных термоэлектрических преобразователей и невозможности идеально точно их аппроксимировать известными функциями.

В таблице 1 приведены результаты проведенных экспериментов. В качестве коэффициента температуропроводности действительного значения значение  $a=1,09\cdot10^{-7}$ м<sup>2</sup>/с. Проведенные полиметилметакрилата использовалось погрешность коэффициента эксперименты показали, измерения что температуропроводности материала уменьшается при увеличении периода колебаний температуры и при значении *w*=0,16 достигает минимального значения. Дальнейшее увеличение периода колебаний температуры нежелательно, так как продолжительность эксперимента возрастает весьма значительно.

1 40	олица 1. Экспериментальные данные			
Период,с Показатель	40	60	80	160
Время запаздывания, с	19	24,6	23	25
Параметр ү	0,48	0,41	0,28	0,16
Коэффициент температуропроводности, а, м <sup>2</sup> /с	0,88·10 <sup>-</sup> 7	0,83·10 <sup>-</sup> 7	$1,2.10^{-7}$	1,11.10-7
Относительная погрешность, ба, %	-20	-25	10	2

## Таблица 1. Экспериментальные данные

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности метода температурных волн (метода регулярного режима третьего рода) достаточно широки. Его можно использовать в диапазоне высоких температур, где по уровню методической проработки этому методу нет равных. Проведение исследований возможно на образцах малых размеров. Следует отметить, что данный метод – единственный, позволяющий получать информацию о зависимости ТФС от частоты температурной волны.

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. Данный метод не требует сложной аппаратуры, обладает удовлетворительной точностью (около 5 %) и сравнительно небольшой продолжительностью измерений (0,5-2 часа).

Метод периодического нагрева - надежный, недорогой и эффективный метод, который продолжает активно разрабатываться, и многие вопросы его использования еще требуют решений, совершенствования средств измерения и способа определения теплофизических характеристик.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Дивина, Д.А. Измерительная установка для определения теплофизических характеристик полимерных материалов методом регулярного режима третьего рода / Д.А. Дивина, А.М. Петрашева // Сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов. Выпуск III, 2012. С. 73-76.
- 2. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: под ред. С.В. Пономарева / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 408 с.
- 3. Ивлиев, А.Д. Применение метода температурных волн для исследования теплофизических свойств конденсированных веществ. Международная научнотехническая конференция «Современные методы и средства исследований

теплофизических свойств веществ». 30 ноября – 2 декабря 2010г.:Сборник трудов конференцию – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – С. 65-75;

- Липаев, А.А. Применение метода периодического нагрева в экспериментальной теплофизике. - Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». 30 ноября – 2 декабря 2010г.:Сборник трудов конференцию – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – С. 182-195;
- 5. Филиппов, Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева / Л.П. Филиппов. М.: Энергоатомизд., 1984. 104 с.;
- Пономарев, С.В. К вопросу о выборе оптимальных режимных параметров процесса измерения коэффициента температуропроводности теплоизоляционных материалов методом регулярного режима третьего рода / С.В. Пономарев, Д.А. Дивина, А.С. Щекочихин // Измерительная техника. – 2012. - №1. – С. 47-49;
- Пономарев, С.В. Применение метода регулярного режима третьего рода для определения теплофизических характеристик полимерных материалов / С.В. Пономарев, Д.А. Дивина // Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации - основа современных технологий». – Новосибирск, 2012 г.- С. 132-138.w

## ПРИБОР "РЕЖИМ-1" ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

### Д.С. Симанков

### Московский авиационный институт (МАИ), г. Москва, Россия

### pegasds1@mail.ru

### Аннотация

По программе УМНИК создаётся портативный цифровой прибор «Режим-1» для измерения теплофизических свойств различных веществ и материалов. Прибор сконструирован так, что обладает конкурентными преимуществами. Список рассчитываемых свойств измеряемого объекта расширен, включая динамические исследования.

**Введение.** По данным Международной комиссии по термодинамике и термохимии ежегодно появляется потребность в данных о свойствах около 13 тыс. веществ и материалов. Но до сих пор нет единой завершённой теории, например, для жидкостей и твёрдых тел. Поэтому роль эксперимента приобретает здесь особую важность. Но даже создание высокопроизводительных методов комплексного измерения свойств не сможет решить эту проблему. Поэтому, с разработкой таких методов измерения надо развивать исследования, приводящие к созданию обобщающих методов расчёта и прогнозирования теплофизических свойств (ТФС). Кроме того, перспективно и давно применяется непосредственное измерение ТФС выпускаемой продукции на выходе из аппаратов химического производства, благодаря чему можно контролировать качество продукции и, изменяя параметры процесса, улучшать его. Поэтому важно создавать прецизионное измерительное научное оборудование для обеспечения науки и техники достоверной справочной информацией о свойствах технически важных жидкостей, повышая общий уровень решения инженерных задач и качества проектирования.

Методы и средства. Теплофизические задачи делятся на стационарный и не тепловой режимы. Прибор «Режим-1» стационарный основан на методе кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима, в основе которого заложено измерение сопротивление датчика из, предпочтительно, платины в начале и в конце прямоугольного импульса. Далее, расчётным путём вычисляются ТФС. Наиболее близкими этому методу являются периодический (синусоидальный) иррегулярный тепловой режим и метод неразрушающего контроля, который основан на измерении сопротивления датчика в начале первого прямоугольного импульса и в конце последнего прямоугольного импульса. В этих методах за один эксперимент получают больше по количеству измеряемых величин, чем в простом импульсном режиме, однако разрешающая способность во времени параметром измеряемых для быстропротекающих процессов у них хуже. Для примера рассмотрим метастабильную органическую жидкость, в которой требуется определить температуру спонтанной нуклеации. Интегральный метод здесь не применим, поскольку он не может делать такие исследования, а метод иррегулярного теплового режима прекрасно подходит за счёт своего малого времени проведения эксперимента порядка 10<sup>-4</sup> с. Другой пример может быть приведён из области медицины – теплопроводность биоткани от -20°С до 0°С очень не линейна, следовательно чем больше точек можем дать из эксперимента, более точным результирующий аппроксимирующий тем будет график теплопроводности от температуры.

Метод проведения экспериментов по иррегулярному тепловому нагреву описан в американском стандарте ASTM С 1113 (2009 г.). Основное отличие его состоит в том, что время импульса тока на нить минимум составляет несколько секунд, а в иррегулярном режиме предпочтительно до 1c, чаще всего  $10^{-3}$  c. Среди отечественных приборов известны установка Габитова Ф.Р. в Казанском государственном техническом университете, кафедра «Теоретических основ теплотехники» (патенты РФ: МКИ G01 N25/00, 11/00 «Способ для определения свойств жидкости или газа и устройство для осуществления способа», № 2209417, 2001; МКИ G01 N25/18 «Способ для определения свойств жидкости или газа и устройство для осуществления способа», № 2233440, 2002) на которой удалось выполнить автоматизацию эксперимента и установка Спирина Г.Г. в Московском авиационном институте, кафедра «Физика». Обе эти установки используются в научных целях и похожи конструктивно (аналоговое оборудование). Но существуют и коммерческие продукты от иностранных компаний, основанные на ASTM C 1113. Это Untherm 3141 и QuickLine-30 от компании «Экофарм» выполнены как не портативные приборы и их погрешность измерения около 7% и воспроизводимостью измерений 5%. Аналогичным другим примером является зарубежный коммерческий продукт немецкой фирмы NETZSCH, где данный метод выполнен как опция в приборах LFA 427 (2800°С).

Следует отметить, что существуют различные технические решения для исполнения метода определения ТФС по регистрируемому сопротивлению. Например, датчик может подключаться по схеме по 3-м или 4-м каналам (ГОСТ Р 8.625-2006). Существуют схемы с 2 мостами Уинстона. Условно, данную технику можно поделить на средства измерений абсолютных величин (как прибор «Режим - 1») и относительных [5].

**Прибор** «**Режим-1**». Общая функциональная схема прибора «Режим-1» и его интеграция показана на рисунке 1 ниже.



С ПК задаются условия проведения эксперимента (длительность импульса, время эксперимента, характеристики датчика и другое). Далее генератор импульсов в приборе подаёт их на датчик, а так же в течении каждого импульса производит опрос датчика его сопротивления. Затем данные поступают в ПК для обработки, далее либо выводятся на принтер, либо удалённо сбрасываются на сервер в интернете. Это открывает возможность удалённого проведения контроля качества по средствам автоматизированного измерения параметров изучаемого вещества. Под внешними условиями понимается постоянство или изменение: температуры (от -200 до +1200°C) со скоростью 200°/мин, давление (от 0,1-10 атм), постоянное или переменное электрическое или/и магнитное поля с различной частотой и мощностью, влияние ионизирующего излучения, невесомость. Прибор может быть выполнен во влагозащитном или пылезащитном корпусе. Аппаратная погрешность измерения сопротивления датчика менее 1% и воспроизводимость результатов не хуже 3% согласно расчётным данным по электрической схеме прибора. Планируется изготовить датчики к прибору имеют свои НСХ, соответствующие ГОСТ Р 8.625-2006. Есть возможность организовать передачу данных по одному из каналов- USB 2, RS-232, Wi-Fi. Проведение эксперимента возможно в малых объёмах жидкостей, газов и др in vivo (не нарушают целостность объекта). Прибор весит до 1кг и имеет габариты около 180\*160\*120 мм. К нему прилагается стандартный источник питания на 30B, 3A и весом около 2,5 кг

Для создания подобных внешних условий, изменяющих свойства изучаемого объекта необходима дополнительная аппаратура, описание которой является отдельной темой. Это оборудование приобретается (берётся в аренду) отдельно под каждую конкретную серию испытаний. Однако, прибор с датчиком может использоваться и в «полевых условиях»: резистивный элемент (датчик) плотно прижимается (если он на подложке) или опускается в исследуемое вещество и производятся измерения не нарушающие целостность объекта измерения (in vivo).

Данный прибор с его программным обеспечением способен будет выполнять динамические измерения: теплопроводности, тепловой активности, тепловых потоков от времени. термического сопротивления, объёмной теплоёмкости (при не изменяющейся плотности тела), кинематической (динамической) вязкости жидкостей, а так же возможно измерение молекулярной массы полимерных и полимеризующихся жидкостей. Кроме того, можно будет определять температуры гомогкенной нуклеации органических жидкостей в метастабильном состоянии. Возможно так же изучение критических параметров жидкостей диэлектрических. Создаваемый прибор «Режим-1» и датчики к нему вместе с программным обеспечением может проводить измерения для твёрдых тел, жидкостей, газов, биоматериалов, пластичных материалов, магнитных и метастабильных жидкостей, материалов с плавящейся компонентой и другие, кроме порошкообразных и гранулированных, проводников материалов и веществ. Кроме того, есть возможность измерять анизатропные свойства объектов благодаря особому расположению датчиков.

Прибор «Режим-1» начал создаваться по программе УМНИК. Этап SE практически завершён. Сейчас наступает этап START UP, в процессе которого планируется создание юридического лица и активное развитие программ расчёта описанных выше характеристик веществ и материалов. Объём рынка РФ оценён в 75 штук, но надо учесть, что он заполнен на некоторую часть. Для коммерческого успеха нужны конкурентные преимущества. Для коммерческого успеха нужны конкурентные преимущества. Для прибора «Режим-1» я выделил следующие преимущества: портативность, многоканальные измерения (5 каналов), минимальная на рынке аппаратная погрешность (1%) и воспроизводимость результатов.

Заключение. Изначально прибор создавался только под научные исследования, но расчёт проведения НИОКР показал, что это слишком дорого (650 тыс. руб). Поэтому, наряду с научной работой, собираются коммерческие договора намерений на предмет проведения опытов и продажи прибора. Параллельно ищутся партнёры за рубежом на предмет научного сотрудничества и коммерческого.

Области применения прибора:

1. Научные и метрологические задачи: исследование различных теплофизических свойств широкого класса веществ и материалов, не искажённые радиационным теплопереносом, а так же изучения влияния различных внешних факторов на теплофизические свойства веществ и материалов.
2. Нефтехимическая промышленность: дистанционное автоматизированное контролирование технологических процессов с целью оперативного управления качеством выпускаемой продукции.

3. Медицина: изучение биотканей для нужд криомедицины, судебной медицины; определение физиологических параметров в кожи и изучение комфортного состояния человека.

4. Образование: прибор можно использовать в учебном процессе в высших учебных заведениях в лабораторном практикуме и демонстрационном кабинете, а так же в дополнительном школьном и студенческом образовании.

5. Различные частные прикладные задачи: устройство можно использовать как анимометр со стандартными и не стандартными датчиками, а так же как автоматизированную станцию контроля за теплофизическими параметрами окружающей среды (промышленный контроль температуры в помещениях и в отдельных узлах или частях рабочего оборудования). В промышленности можно использовать прибор для выборочного контроля продукции или в собственной лаборатории качества.

**Вывод**. Многоканальный цифровой портативный прибор «Режим - 1» основанный на абсолютном методе кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима собранный на современной электронной цифровой базе является логическим развитием данного метода исследования в научной среде. Кроме того, предпринимаются попытки коммерциализовать данный продукт в РФ и других странах

## Библиографический список.

1. Патент МКИ G01 N25/00, 11/00, ЗайнуллинИ.М., Юзмухаметов Ф.Д., Габитов Ф.Р., Тарзиманов А.А., Шакиров Н.З. «Способ для определения свойств жидкости или газа и устройство для осуществления способа», № 2209417, 2001

2. Патент МКИ G01 N25/18, Габитов Ф.Р., Тарзиманов А.А., Юзмухаметов Ф.Д., Аляев В.А., Шингараев Р.Х. «Способ для определения свойств жидкости или газа и устройство для осуществления способа», № 2233440, 2002

3. www.ecopharm.ru

4. www.netzsch.com

5. Спирин Г.Г. Кратковременные измерения в стадии иррегулярного теплового режима и диагностика теплофизических свойств диэлектрических веществ и материалов на их основе: Дис.докт. техн. наук.; Москва, ИВТАН, 1986; 390с.

Сведения об авторах.

СИМАНКОВ Дмитрий Сергеевич, аспирант Московского авиационного института (национального исследовательского университета) кафедры 801 «Физика».

МАИ, Волоколамское ш., 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993. e-mail: pegasds1@mail.ru, тел.: +7(926) 173-38-80, +7 (499) 158-46-43

# ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

# А.А. Старостин<sup>1</sup>, В.И. Горбатов<sup>2</sup>, А.А. Смотрицкий<sup>1</sup>, А.Д. Ямпольский<sup>1</sup>, П.В. Скрипов<sup>1</sup>

1 - Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия 2 - Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

### astar2006@mail.ru

Для контроля изменений теплофизических свойств малых и неоднородных образцов разработаны экспериментальные методы с импульсным локальным тепловым воздействием. Большое распространение получили методы импульсного электрического и лазерного сосредоточенного нагрева. Значения теплофизических свойств вещества определяются из амплитудно-временных зависимостей изменения температуры участка образца. В современных версиях метода локального импульсного конечно-элементного нагрева привлекается процедура моделирования лля согласования результатов опыта с моделью нестационарного теплообмена.

В этой связи нами развиваются варианты метода импульсного нагрева тонкого проволочного зонда для контроля свойств жидкостей и метода численного моделирования параметров теплообмена на основе результатов опыта. Для воспроизведения различных режимов импульсного нагрева разработаны устройства цифрового синтеза функции нагрева и записи температурного сигнала. В опыте регистрируются электрическая мощность P(t), выделяемая в зонде для выполнения заданного температурного режима, и изменение температуры T(t), вычисляемая по изменению сопротивления зонда во время эксперимента. Для определения свойств малых образцов твердых материалов с неоднородной структурой более пригоден сосредоточенный лазерный нагрев с изменением параметров импульсного воздействия. В соответствующей модели учитываются геометрические характеристики структуры образца.

Можно построить процедуру идентификации системы по параметрам теплообмена с учетом зависимости свойств от температуры путем сравнения численного решения прямой задачи и данных опыта. Оценка или уточнение параметров модели с известной структурой решается с помощью различных оптимизационных процедур – от метода наименьших квадратов до использования генетических алгоритмов. Важно снизить влияние систематических и случайных ошибок в исходных опытных данных. Например, применение процедуры подбора оптимального решения при использовании в качестве изменяемых параметров геометрических размеров зонда и фиксации остальных параметров модели (известных в случае эталонов) позволяет уточнить размеры зонда. Последующая процедура идентификации теплофизических свойств образца позволяет получить набор близких решений, разница в значении отслеживаемого параметра которых составляет для «эталонных» веществ менее 1%. Изменения в свойствах и структуре образцов сказывается на контролируемых амплитудно-временных зависимостях измеряемых величин. Моделирование наблюдаемых отклонений позволяет делать обоснованные выводы о возможных причинах этих изменений.

Работа выполнена при поддержке CRDF, проект RUE1-7033-EK-11, РФФИ, проект № 10-08-00538-а.

# ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ ОПТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ

### А.Л. Гурашкин, Г.В. Ермаков, П.В. Скрипов, А.А. Старостин, А.Д. Ямпольский

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

### astar2006@mail.ru

Классическая теория вскипания перегретых жидкостей предполагает, что жизнеспособные зародыши новой фазы возникают в результате некоторого случайного процесса, связанного с флуктуациями. При этом относительно этого случайного процесса априорно предполагается, что он является стационарным и гомогенным [1 -3]. Стационарность зародышеобразования обсуждалась еще самим М. Фольмером [1], академиками Б.В. Дерягиным [4] и В.П. Скриповым [5]. В работах [6 - 8] этот вопрос анализировали на основе экспериментальных данных о временах жизни перегретых жидкостей. В работах [9, 10] его изучали методом молекулярной динамики. Вывод, который следует из цитированных работ, состоит в признании нестационарности реальных процессов нуклеации в жидкостях. В цитированных молекулярнодинамических экспериментах в каждом отдельном расчете наблюдается развал системы (как и в реальном опыте), и усреднение времени жизни метастабильной фазы производится по ансамблю молекулярно-динамических траекторий. Однако, при молекулярно-динамическом моделировании стационарный процесс может быть достигнут искусственным путем. Для этого достаточно программно ограничить рост сверхкритического зародыша достаточно малой величиной, которая не приводит еще к необратимому разрушению системы, и вернуть его к докритическому размеру. Относительно предположения о гомогенности зародышеобразования М. Фольмер и В.П. Скрипов предупреждали, что классическая теория нуклеации не может применяться в условиях контакта жидкости с твердой фазой или при наличии какихлибо других факторов, инициирующих вскипание. Прояснение возникающих вопросов возможно с дальнейшим развитием быстродействующих методов исследования вскипания перегретой жидкости. Недавно была произведена видеосъемка процесса вскипания индивидуальной жидкости и смеси жидкостей [11] в стеклянном капилляре. Настоящая работа является продолжением указанных работ. Быстродействие и чувствительность примененного оптоволоконного датчика и измерительной системы открывают новые возможности для изучения показателя преломления в зависимости от температуры и давления и термического уравнения состояния перегретых жидкостей. При этом измерения можно проводить до границы достижимого перегрева [12].

Экспериментальная установка (см. рис. 2), представляет собой чистую пузырьковую камеру, подробно описанную, например, в монографиях [5,7]. Ее основной частью является стеклянный капилляр, находящийся в термостате ( $\pm$  0,1 <sup>0</sup> C), гидравлически отделенный мягким сильфоном от газовой системы создания, измерения и изменения давления. При заданной температуре необходимое метастабильное состояние получают понижением начального давления, превышающего давление насыщения, до необходимого (например, атмосферного) значения ниже давления насыщения. Время понижения давления экспериментально подбирается таким, чтобы температура релаксировала к моменту установления давления ( $\pm$  0,1с). В этот же момент включается измерение времени жизни жидкости в установившемся состоянии перегрева. Остановка

счета времени производится автоматически при появлении границы раздела фаз в капилляре или при повышении в нем давления. Больших требований к быстродействию аппаратуры обычно не предъявляется, т. к. исследуемый диапазон времен жизни перегретой жидкости составляет 1 – 100 с. Время реакции на вскипание в применявшихся ранее установках составляло около 0,1 с.

В результате измерений с помощью чистой пузырьковой камеры получают выборку случайных величин – времен жизни жидкости в исследуемом состоянии метастабильного равновесия и их среднее значение, которое является характеристикой этого состояния. Кривая зависимости среднего времени жизни жидкости (н-гексан) в состоянии перегрева при заданном давлении от температуры (изобарическая кривая вскипания) имеет вид, представленный на рис.1.



Рис.1. Кривая зависимости среднего времени жизни жидкости (н-гексан) в состоянии перегрева при атмосферном давлении от температуры

На этой кривой хорошо видны три характерных участка. При относительно низких температурах перегрева среднее время жизни жидкости довольно быстро убывает с ростом температуры (участок «А»). При дальнейшем увеличении температуры участок «А» плавно переходит в почти горизонтальное «плато» (участок «В»). Изобарическая кривая вскипания заканчивается участком «С», который называют границей достижимого перегрева жидкости при заданном давлении. Протяженность участка «С» по температуре составляет всего около 1 - 3 <sup>0</sup> C для различных жидкостей. Линией 1 на рисунке показана граница достижимого перегрева н-гексана, вычисленная по классической теории гомогенного зародышеобразования. Переход от среднего времени жизни жидкости в данном метастабильном состоянии к частоте зародышеобразования осуществляется, как обычно, по формуле В.П. Скрипова

$$I^*V^*\tau = 1,\tag{1}$$

где J – частота зародышеобразования, V – объем перегреваемой жидкости,  $\tau$  - среднее время жизни. Как видно, согласие теории и результатов экспериментов по предельно достижимой температуре очень хорошее. Для различных жидкостей в разных опытах эта величина изменяется от долей градуса до, в редких случаях,  $1 - 3^0$  C [7]. Тем не менее, на рис.1 наблюдается значительное отклонение экспериментальной зависимости от теоретической на участках «А» и «В». Принято считать, что на участке «А», «В» вскипание жидкости протекает по гетерогенному механизму в отличии от участка «С», на котором действует гомогенный механизм.

В настоящей работе для более полного изучения процессов, связанных с вскипанием перегретой жидкости, и идентификации характера вскипания в экспериментальную ячейку введен оптический зонд. Оптическая схема измерений сигнала от вскипания перегретой жидкости показана на рис 2. От источника излучения «И» оптическое излучение по оптоволоконному световоду попадает в разветвитель «Р» и далее

в исследуемую жидкость. В зависимости от условий на границе зонда падающий поток частично проходит в исследуемую среду и частично отражается обратно. Отраженное излучение направляется разветвителем в фотоприемник с усилителем. Усиленный электрический сигнал передается на аналого-цифровой преобразователь и в компьютер.



Рис.2. Схема установки быстродействующих оптических измерений перегретой жидкости: пузырьковая камера, термостат, оптоволоконный зонд, разветвитель (Р), источник излучения (И), фотоприемник с усилителем (У), аналогово-цифровой преобразователь (АЦП), лазерная подсветка (Л).

Малый диаметр используемых капилляров (порядка 1 мм) обусловливает применение в качестве чувствительных элементов установки стандартных световодов из волокна SMF-28 с внешним диаметром 125 мкм и диаметром световедущей жилы 9 мкм. Таким образом, локализация площадки измерения определяется характерным размером 9 мкм. Быстродействие такого устройства определяется применяемыми электронными элементами. Сигнал с фотоприемника усиливается быстродействующим усилителем с полосой пропускания более 1 МГц и обрабатывается быстродействующим аналогоцифровым преобразователем (LCard E2010).

На границе раздела торца кварцевого зонда и внешней среды соотношение прошедшего и отраженного излучений (т.е. величина сигнала) определяется различием показателей преломления зонда и этой внешней среды. Таким образом, по величине регистрируемого сигнала описанного устройства с помощью определяется коэффициент преломления перегретой жидкости в зависимости от давления и температуры. Техника оптоволоконного зонда позволяет измерить его с погрешностью 10<sup>-4</sup> [12].

Показатель преломления внешней среды (например, перегретой жидкости) связан известными соотношениями с ее плотностью. Благодаря этому регистрируемый сигнал градуируется в единицах плотности по линии насыщения н-гексана. По описанной методике измерена плотность перегретого н-гексана при нескольких давлениях и температурах, в том числе на границе достижимого перегрева. Погрешность измерений оценивается в 0,1 %. Сравнение с экспериментальными данными, полученными квазистатическим методом [7], показывает, что расхождения не превышают погрешности литературных данных – 0,5 %.

Наконец, с помощью описанного прибора возможно изучение характера вскипания перегретой жидкости. Поскольку регистрируемый сигнал связан с коэффициентом преломления и плотностью внешней среды, то его величина будет зависеть от фазы, в которой находится зонд. Толщина зондируемого слоя фазы должна быть достаточной для безвозвратного рассеивания прошедшего излучения, иначе будут фиксироваться явления интерференции света в тонких пленках. Такие эффекты наблюдались и в наших опытах при испарении пленки на торце зонда.

Существенно, что оптический зонд не изменяет величину температуры достижимого перегрева, т.е. измерения с ним возможны вплоть до этой границы. Для изучения обсуждаемых величин и процесса вскипания перегретой жидкости это свойство метода оптического зонда имеет очень большое значение.

Локализация площадки измерения определяется характерным размером световедущей жилы. При появлении на этой площадке пузырька паровой фазы с соответствующими размерами доля отраженного излучения резко возрастает, и на осциллограмме появляется скачок сигнала, величину которого приходится даже ограничивать. При превышении установленного ограничительного порога вырабатывается импульс управления для включения лазерного источника подсветки кадра видеосъемки (см. рис. 2). Благодаря этому оказывается возможным синхронизировать временную картину вскипания, полученную с помощью оптического зонда, с видеофильмом, снятым скоростной видеокамерой, как в работе [11].



Рис. 3. Картина зависимости сигнала с оптоволоконного зонда от времени совмещенная с видеорядом параллельной киносъемки. На видеокадрах штрихами показано положение торца световода. Полоса сигнала синхронизирующей подсветки показана снизу.

Результат показан на рис. 3. На рис. 3 исключены участки, не связанные с вскипанием жидкости: участок предварительного пребывания жидкости под давлением в 20 бар, участок понижения давления до атмосферного значения, значительная часть участка, соответствующего пребыванию жидкости в исследуемом состоянии перегрева. Эти участки хорошо воспроизводятся и не несут информации о вскипании. В качестве реперной точки для синхронизации выбран момент времени, соответствующий первому (кадр 12 на рис. 3) обнаружению зонда в паровой фазе и первому включению подсветки капилляра (см. полосу синхронизирующей подсветки в низу рис. 3). Синхронизирующая подсветка позволяет легко увидеть те кадры, на которых зонд находился в паровой фазе. На осциллограмме в этих местах появляются разрывы. Сплошные участки осциллограммы соответствуют пребыванию зонда в объемной или пленочной жидкой фазе.

Начало перехода системы в двухфазное состояние отражается типичным для всех осциллограмм образом – на осциллограмме появляется короткий (около 10 мкс) отрицательный скачок сигнала, который принимается за начало вскипания (t=0) (показан в увеличенном масштабе на врезке). По результатам предварительных калибровок определено, что наблюдаемое уменьшение сигнала соответствует увеличению плотности н-гексана на величину около 1%. Мы видим, что чувствительность обсуждаемого метода выше, чем видеосъемки. На видеокадре 4, соответствующем началу отсчета времени, не удается обнаружить что-либо похожее на паровой зародыш.



Рис.4. Осциллограммы сигналов вскипания н-гексана при разных температурах перегретого состояния.

Вслед за этим импульсом начинается развитие процессов уже в двухфазной системе, которое на осциллограмме отражается в виде двух характерных участков. Первый участок относится к развитию отдельных пузырьков вдали от зонда (рис.3). На кадрах 5 - 10 наблюдается довольно медленный рост трех зародышей, который практически не

изменяет температуру среды. На кадрах 11, 12 видно, что парообразование интенсифицируется, и температура жидкости заметно падает. На 12 кадре конец зонда оказывается в паре, и сигнал уходит за ограничивающий уровень. На втором участке прибором регистрируются высокочастотные хаотические колебания амплитуды напряжения сигнала, связанные с явлениями прерывающегося контакта зонда с паровой или жидкой фазой и интерференцией света в испаряющейся пленке на его торце (рис.3). При этом на осциллограмме легко просматривается снижение температуры жидкости, связанное с фазовым переходом.

Для нескольких температур, относящихся к различным областям (A, B, C) кривой вскипания перегретого н-гексана, на рис. 4 приведены осциллограммы напряжения, генерируемого процессами вскипания в капилляре.

Сопоставляя осциллограммы, представленные на рис. 4, и опираясь на их сходство, мы можем заключить, что характер вскипания при всех температурах является одинаковым. Обнаружено, что вскипание перегретой жидкости (н-гексан) в стеклянных капиллярах (чистая пузырьковая камера) при атмосферном давлении сопровождается характерным импульсным сигналом. Наблюдаемое уменьшение сигнала происходит за 5-10 мкс и соответствует увеличению плотности н-гексана на величину около 1%. Отмеченная особенность изменения сигнала оптоволоконного датчика в начале процесса вскипания требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 12-08-31031мол\_а, № 10-08-00538а.

### Литература

1. M. Volmer, Kinetic der Phasenbildung. Dresden, Leipzig. 1939.

2. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы // ЖЭТФ,1942. т.12, №11-12, с.525-538.

3. Каган Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости // ЖФХ, 1960. т.34, №1, с. 92-101.

4. Дерягин Б.В., Прохоров А.В., Туницкий Н.Н. Теория вскипания летучих жидкостей // ЖЭТФ, 1977. т.73 вып.5 (11), с. 1831-1848.

5. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: «Наука», 1972. 312 с.

6. Ермаков Г.В., Скрипов П.В. Экспериментальная проверка теории гомогенного зародышеобразования в перегретых жидкостях. // ЖФХ, 1969. т.43, №9, с. 2214-2217.

7. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.

8. Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A., Gurashkin A.L. Heterogeneous boilingup of superheated liquid at achievable superheat threshold. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131, N. 3. P. 031102 (2).

9. Kuksin A., Norman G., Pisarev V., Stegailov V., Yanilkin A. A kinetic model of fracture of simple liquids. // High Temperature. V. 48. No 4. P. 511-517

10. Kuksin A.Yu., Yanilkin A.V. Kinetic Model of Fracture at High Strain Rates in the Example of Crystalline Aluminum // Doklady Physics. 2007. V. 52. No. 4. P. 186-190

11. G. V. Ermakov, A. L. Gurashkin, E. V. Lipnyagov and S. A. Perminov Video monitoring of the superheated liquid boiling up at the attainable superheat boundary // Technical Physics Letters, 2009, Volume 35, Number 12, Pages 1104-1107

12. Гурашкин А.Л., Старостин А.А., Уймин А.А., Ермаков Г.В. Измерения показателя преломления перегретой жидкости с помощью световода // Межд. конф. «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ»: Сб.трудов конф. Санкт-Петербург: СПбГУНиПТ, 2010. с. 220-222.

# АВТОМАТИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИБОРЕ ИТ-λ-400 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКОНТРОЛЛЕРА

## А. Бондаренко<sup>1</sup>, Л.Е. Евсеева<sup>2</sup>, С.А. Танаева<sup>2</sup>

1 - БГУ (Белорусский государственный университет), Минск, Беларусь2 - Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, Беларусь

### BSsoft@yandex.ru

Для определения зависимости теплопроводности полимерных материалов от температуры широко используются методы монотонного разогрева, реализованные в приборах ИТ-λ-400. Эти приборы серийно выпускались до 90-х годов Актюбинским заводом «Эталон» и были разработаны коллективом ученых-теплофизиков из Санкт-Петербурга под руководством проф. Е.С. Платунова. Использование современных информационных технологий, средств измерения и автоматизации позволило модернизировать эти приборы, что существенно изменило методики выполнения измерений, увеличило информативность результатов эксперимента и в определенной степени снизило относительные погрешности определения теплопроводности.

Однако развитие микроэлектроники не стоит на месте, появляются новые возможности для автоматизации измерений температуры, более быстродействующие датчики обработки информации и т.д. Все это дает возможность кардинально изменить процесс проведения теплофизических измерений, обработку результатов эксперимента, а именно: отменить все рутинные ручные операции переключения каналов и снятия данных с зеркального микровольтнаноамперметра, а также снять ограничения на допустимую скорость нагрева образца. Появилась возможность отказаться от блока питания и регулирования, входящего в комплект прибора ИТ- $\lambda$ -400, заменив управление всеми процессами микроконтроллером.

На рис. 1 показана структурная схема модернизированного прибора ИТ-λ-400. А на рис. 2 структурная схема микроконтроллера.







Регулирование температур, регистрация и обработка экспериментальных данных осуществляются с использованием портативного персонального компьютера. Проведенные наладочные и градуировочные эксперименты с образцовыми мерами теплопроводности (стекло КВ и стекло ТФ1) показали, что погрешность измерения коэффициента теплопроводности уменьшилась в температурном диапазоне от – 100 до 200 °С и составляет ~ 5 %.

Автоматизация измерений позволила существенно упростить обработку экспериментальных данных, увеличить функциональные возможности прибора. Так, измерение коэффициента теплопроводности материалов при помощи модернизированного измерителя ИТ- $\lambda$ -400 стало возможным проводить при гораздо меньших темпах нагрева образца (до 1 К/мин.).

## ПРИМЕНЕНИЕ БАРОРЕЗИСТОРОВ ИЗ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

# К.Н. Большев<sup>1</sup>, В.А. Иванов<sup>1</sup>, М.П. Лебедев<sup>1</sup>, А.А. Степанов<sup>1</sup>, В.В. Каминский<sup>2</sup>, С.М. Соловьев<sup>2</sup>

## 1 - ИФТПС СО РАН, Якутск, Россия 2 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

### stepanov-a.a@mail.ru

Несмотря на большое количество существующих методов, устройств, приборов, автоматизированных комплексов, постоянно возникают новые проблемы, решение которых не всегда возможно имеющимися средствами. Особенно это актуально для решения задач, связанных со спецификой Крайнего Севера. Настоящая работа посвящена проблеме измерения давления в условиях замерзания во влажных дисперсных материалах.

Барорезисторы – полупроводниковые датчики локального давления на основе моносульфида самария (SmS) являются совместной разработкой ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург) и ИФТПС СО РАН (Якутск). Датчик представляет собой тонкую поликристаллическую плёнку SmS, нанесённую на стеклянную подложку, с напылёнными на неё металлическими контактными площадками с припаянными к ним токовыводами. Принцип действия датчика основан на зависимости электросопротивления рабочего слоя от давления и температуры, что позволяет вычислить давление, зная температуру датчика. При этом зависимость логарифма сопротивления от температуры и давления имеет линейный характер. Эта линейность значительно упрощает вычисление давления и повышает надежность результата [1].

Существенное преимущество данных датчиков состоит в том, что их можно размещать внутри исследуемого объекта, измеряя давления в различных областях.

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 [2].

Основной элемент барорезистора – тонкая (~0,5мкм) 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 предварительно определяются температурный коэффициент сопротивления (ТКС):

$$\alpha = \frac{\partial \ln R}{\partial T}$$

где R – сопротивление, Ом; T – температура, град С и барический коэффициент сопротивления (БКС):

$$\beta = \frac{\partial \ln R}{\partial P}$$

где Р – давление всестороннего сжатия, Па. Характерные для описываемых барорезисторов значения  $\alpha \sim 1.5*10^{-3}$  град<sup>-1</sup> и  $\beta \sim 2*10^{-3}$ МПа<sup>-1</sup>.

Для определения ТКС датчиков использовался криостат КРИО-ВТ-05-01 с рабочим платиновым образцовым термометром 1 разряда ТСПН-5, БКС определялся в камере высокого давления со сжатым воздухом или газом.

Изменение давления в процессе эксперимента вычислялось по формуле

$$\Delta P = \frac{\ln R - \ln R_0 - \alpha (T - T_0)}{\beta}$$

где R<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – сопротивление и температура в начальный момент эксперимента соответственно.

Первоначально датчики использовались при реализации установки на базе двух измерительных систем: компьютерно – измерительной системы (КИС) «АКСАМИТ 6. 25», информационно - измерительной системы (ИИС) «СИИТ 2», и персонального компьютера (рис.1) для испытаний прочности сосудов высокого давления [3].

ИИС «СИИТ 2» была модернизирована для соединения с персональным компьютером IBM PC посредством платы сопряжения ЛА-32Д на интерфейсе ISA. КИС «АКСАМИТ 6.25» соединяется с персональным компьютером по стандартному интерфейсу RS-232.



«Аксамит 6.25»

Рис.1 Схема установки для испытания сосудов высокого давления.

В качестве объектов испытаний использовались цилиндрические сосуды высокого давления диаметром 219 мм, длиной 1370 мм и толщиной стенок 8 мм, изготовленных из нормализованной стали 45, с искусственно нанесенными поверхностными концентраторами напряжений. На поверхность сосуда наносили искусственный дефект в виде продольного надреза глубиной 2 мм и шириной 2 мм в центральной части; длины надрезов изменяли – они составляли (без учета выхода фрез) 50, 60, 70 и 90 мм. Температура наружной среды колебалась от –15 до –20 °C.

На поверхности сосудов в верхней, средней и нижней части устанавливались тензодатчики в виде тензорозеток для измерения деформаций в трех направлениях и термопары для измерения температуры на поверхности сосуда. Датчики раскрытия для измерения пластической деформации размещали в верхней и нижней частях сосуда. Внутрь сосуда с помощью металлической крестовины со складывающейся поперечной частью устанавливали датчики давления вместе с термопарами. Их располагали в середине сосуда в верхней, средней и нижней частях и у стенки сосуда. Все датчики

тщательно изолировали и герметизировали во избежание контакта с водой. Схема эксперимента позволяла регистрировать данные в режиме реального времени.

Нагружение сосуда внутренним давлением осуществлялось в результате расширения замерзающей воды: наполненный жидкостью и герметизированный сосуд давления постепенно охлаждался до отрицательной температуры. При достижении критического значения внутреннего гидростатического давления сосуд разрушался в результате инициации трещины от искусственного дефекта. Такая схема нагружения является жесткой, без релаксации напряженно-деформированного состояния стенок сосуда.

Комплекс производит измерение и регистрацию внутренней и внешней температур сосуда, давления внутри сосуда и деформации его стенок в режиме реального времени. В качестве датчиков температуры используются термопары, датчики давления представляют собой барорезисторы на основе моносульфида самария. Для измерения деформаций используются представляющие собой упругих тензодатчики, приклеиваемые тензорезисторы КФ-5 с сопротивлением 100 Ом и базой 5 мм. Измерение пластических деформаций осуществляется с помощью датчиков перемещения, смонтированных по мостовой схеме из тензодатчиков сопротивлением 400 Ом. Регистрация данных термопар и датчиков давления проводится с помощью КИС «Аксамит 6.25», а датчиков перемещения и тензодатчиков с помощью ИИС «СИИТ 2».

Для автоматической регистрации данных в процессе эксперимента написана программа на языке Turbo Pascal 7.1. Обработки и анализ полученных данных производился программой написанной на языке Delphi 7 в среде Windows.

Полученные экспериментальные данные позволили впервые наблюдать интересные процессы, происходившие внутри замкнутого объема сосуда высокого давления, по мере образования льда и роста давления. Давление внутри сосуда растет не монотонно, а время от времени сбрасывается (рис.2, б). Это объясняется тем, что образующийся в сосуде слой льда по мере намораживания на стенках сосуда периодически разрушается под действием давления оболочки сосуда, превращаясь в ледяную шугу. Этот периодический процесс продолжается до тех пор, пока толщина ледяного слоя не становится достаточной для разрыва оболочки. Также видно, что сбросы давления сопровождаются скачками температуры внутри объема и на поверхности сосуда (рис.2, а), т.е. при сбросе давления происходит выделение теплоты.





Рис 2. Графики зависимостей температуры (а) и давления (б) в замкнутом сосуде с водой от времени замораживания

Сбросы давления также видны, хотя и менее выразительно, на графиках раскрытия и деформации сосуда (рис.3), что подтверждает правильность полученных с помощью барорезисторов данных.



Рис. 3. Графики зависимостей деформации и раскрытия от времени замораживания.

Дальнейшее применение барорезисторы получили при создании автоматизированной установки для измерения температуры и криогенного давления при одномерном промерзании во влажном дисперсном материале (рис. 4).



Рис. 4 Схема установки для измерения температуры и криогенного давления при одномерном промерзании во влажном дисперсном материале.

Установка состоит из персонального компьютера, компьютерно – измерительной системы «АКСАМИТ 6. 25», измерительной ячейки с расположенными в ней датчиками давления и термопарами и блока опорных спаев (БОС) термопар.

Измерительная ячейка представляет собой цилиндр высотой 15 см. и внутренним диаметром 5 см, в который помещаются термопары и датчики давления. Причем термопара и датчик давления располагаются максимально близко друг к другу. В качестве испытуемой среды использовался увлажненный речной песок. Для управления экспериментом и записи результатов была написана программа на языке Turbo Pascal в среде MS DOS.

В начале эксперимента в ячейку с предварительно отградуированными датчиками давления и термопарами засыпался увлажненный речной песок комнатной температуры, затем ячейка теплоизолировалась со всех сторон кроме верхней части и помещалась в морозильную камеру. В ходе эксперимента программа записывала данные об изменении сопротивления барорезисторов и температуры на термопарах. Эксперимент заканчивался в момент, когда температура достигала низшей точки и оставалась постоянной.

Пример результата эксперимента приведен на рис. 5. На графиках приведена зависимость давления от времени, которую показал барорезистор и температура, показанная находящейся рядом с ним термопарой. Не вдаваясь в детали физики замерзания данного типа грунта, можно сказать, что основные особенности процесса на рис.5, а отражены верно. Имеются в виду особенности кривой при замерзании воды в районе 0°С и нестабильное поведение давления в температурной области между точкой замерзания воды и связанной воды, от 0°С до -20°С. Это позволяет полагать, что и при таких малых давлениях, как ~1МПа, барорезисторы на основе SmS отражают изменение давления адекватно.



Рис. 5. Зависимости давления (а) и температуры (б) от времени при промерзании грунта.

Таким образом, на основании результатов проделанной работы можно сделать вывод, что барорезисторы на основе SmS могут применяться для измерения давлений во льду, воде и мерзлом грунте в климатическом интервале температур при давлениях больших или порядка 1МПа.

### 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.
- 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 ISBN 978-5-77410-1079-2. Оренбург 2010. Стр. 261-269.
- 3. В.А. Иванов, К.Н. Большев, А.А. Алексеев, В.В. Каминский, Н.Н. Степанов.
- 4. Методика исследования ветвления трещины при низкотемпературных натурных исследованиях. Журнал « Научное приборостроение» СПб 2010, том 20, №2, стр. 120-125 ISSN 8868-5886.

# РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ОСНОВАНИИ ФУНДАМЕНТА СТАДИОНА «ТРИУМФ», Г. ЯКУТСК

## К.Н. Большев<sup>1</sup>, В.А. Иванов<sup>1</sup>, А.А. Степанов<sup>1</sup>, А.М. Тимофеев<sup>1</sup>, А.Б. Елисеев<sup>2</sup>

1 - Институт Физико-Технических проблем Севера СО РАН, г. Якутск, Россия 2 - Научно-техническая лаборатория "Электронные инструменты" (НТЛ "ЭлИн"), г. Москва, Россия

### k.bolshev@mail.ru

Работы по мониторингу проводились с целью оценки влияния сезоннодействующих охлаждающих устройств (СОУ) на состояние грунтов основания свайного фундамента строящегося стадиона в г. Якутске. Применение СОУ было обусловлено тем, что строительство данного объекта производится на берегу озера, и часть его фундамента находится в таликовой зоне.



Рис. 1. Сезоннодействующее охлаждающее устройство (СОУ)

СОУ устанавливались по свайному полю стадиона с целью обеспечения мерзлого состояния грунтового основания. Данные устройства представляют собой У –образную колонку из стальных труб внутренним диаметром 57 мм (рис. 1). Верхняя надземная часть колонки оснащается продольными ребрами для увеличения площади

теплообмена с окружающей средой. В колонку закачивается хладон-22. При низких температурах на поверхности из-за разности температур пары жидкости начинают циркуляцию и обеспечивают охлаждение грунта вблизи колонки. Таким образом, колонка действует в холодное время года, обеспечивая его глубокое промерзание в талых зонах.

Для осуществления мониторинга были выбраны две скважины – термотрубки глубиной около 11 м. диаметром 76 мм и одна гидрогеологическая скважина – глубиной порядка 6.5 м, диаметром 325 мм.

В качестве основного инструмента нами были выбраны термологгеры iBDL разработки НТЛ «Элин», объединенные в так называемый шлейф-регистратор (рис.2). Такой шлейф-регистратор представляет собой ряд логгеров, соединенных между собой шиной данных и оснащенный интерфейсным разъемом на конце.



Рис. 2. Шлейф – регистратор IB-BUS-L

Каждый элемент такой термокосы представляет собой термологгер заключенный в защитную оболочку и залитый эпоксидной смолой с наполнителем (рис. 3). Общая длина термокосы 11,25 метров, расстояние между элементами – 1,25 метра.



Рис. 3. Защищенный элемент iB-Bus-L

Дополнительно усиленные термокосы с грузилом на конце опускались в термотрубки (рис. 4). Для гидроизоляции термокосы и предотвращения разрыва при замерзании воды в гидрогеологическую скважину предварительно была смонтирована защитная оболочка для термокосы из полипропиленовой трубы внутренним диаметром 40 мм с заглушкой на конце.



Рис. 4. Установка термокос в скважины.

Все элементы – логгеры измерительных шлейфов были запрограммированы на регистрацию температуры с промежутком в 3 часа.

Данные с шлейфов снимаются с помощью переносного транспортера данных IB-Transporter (рис. 5)



Рис. 5. Переносной транспортер данных iB-Transporter

Затем данные выгружаются на персональный компьютер. Далее, специально разработанное скрипт - приложение обрабатывает полученные файлы данных, группируя их по принадлежности к шлейфам и выдает конечный отчет в виде таблицы Excel.

Снятие данных производилось раз в месяц. Период сохранения данных в логгерах – 3 часа. Ниже представлены результаты с октября прошлого года по октябрь нынешнего.

Результаты мониторинга в гидрогеологической скважине представлены на таблице 1 и на рис. 6.

Дата\Глубина,								
М	0,15	0,95	1,75	2,55	3,35	4,15	4,95	5,75
21.10.10	-3,33	-0,19	0,22	0,20	0,16	0,19	0,16	0,11
23.11.10	-17,81	-4,44	0,06	0,13	0,00	0,06	0,06	0,06
15.12.10	-25,63	-11,56	-1,75	-0,25	0,00	0,06	0,06	0,06
12.01.11	-31,94	-18,56	-8,63	-4,56	-1,81	-0,25	0,06	0,06
21.02.11	-26,06	-19,63	-13,69	-9,75	-5,94	-2,38	0,06	0,06
23.03.11	-13,13	-12,31	-10,81	-8,75	-6,00	-2,94	-0,25	0,00
14.04.11	-7,63	-7,38	-6,94	-6,00	-4,38	-2,38	-0,50	0,00
17.05.11	1,38	-2,31	-2,88	-2,94	-2,44	-1,50	-0,44	-0,06
17.06.11	6,06	-0,50	-1,38	-1,50	-1,44	-1,00	-0,38	-0,06
17.07.11	12,25	0,06	-0,75	-1,00	-1,00	-0,75	-0,31	-0,06
17.08.11	9,00	0,44	-0,56	-0,75	-0,81	-0,63	-0,25	-0,06
17.09.11	3,13	0,31	-0,38	-0,56	-0,69	-0,50	-0,25	-0,06
17.10.11	-0,94	0,06	-0,31	-0,44	-0,63	-0,44	-0,25	-0,06

Таблица 1. Результаты температурного мониторинга в гидрогеологической скважине



Рис. 6. Изменение температуры на различной глубине по времени в гидрогеологической скважине

Графики температуры (рис. 6) и табличные данные показывают, что под влиянием СОУ на глубине 5,75 м температура за год снизилась на 0,17 С. К сожалению, глубина гидрогеологической скважины не позволяет оценить температурное поле на глубине ниже 5,75 метра, где как показывают результаты мониторинга термотрубок влияние СОУ сильнее.

Данные мониторинга по двум термотрубкам отличаются. Так, данные с термотрубки  $N \ge 1$ , установленной возле СОУ, запущенного осенью 2010 года, показывают, что сезонные колебания температуры практически без задержек отражаются по всей длине скважины, при этом минимумы температуры на различной глубине приходятся на одно и тоже время — конец февраля. Такая картина может быть объяснена тем, что расстояние от данной термотрубки до ближайшего СОУ относительно небольшое — 0,4 метра.

В	результате	также	видно,	ЧТО	за	год	температура	по	всей	глубине	скважины
СНИ	ізилась, в ча	стности	і на глуб	бине 1	10,1	5 м т	емпература сн	изи.	пась н	a 0,74 C.	

Дата\Глубина,								
М	1,4	2,65	3,9	5,15	6,4	7,65	8,9	10,15
21.10.10	0,22	-0,21	0,13	0,24	0,20	0,19	-0,05	-0,45
23.11.10	-0,25	-0,88	0,00	0,13	0,13	0,00	-0,50	-0,69
15.12.10	-4,13	-2,44	-1,00	0,00	-0,13	-0,88	-1,38	-0,88
12.01.11	-10,38	-5,44	-2,50	-1,13	-1,13	-2,06	-1,88	-1,06
21.02.11	-14,56	-9,06	-4,38	-2,13	-2,00	-2,63	-2,19	-1,31
23.03.11	-10,25	-7,50	-3,81	-1,44	-1,19	-1,56	-1,44	-1,25
14.04.11	-7,00	-5,69	-2,88	-0,81	-0,44	-0,69	-0,81	-1,13
17.05.11	-3,25	-3,25	-1,81	-0,56	-0,25	-0,50	-0,75	-1,13
17.06.11	-1,38	-1,88	-1,25	-0,44	-0,25	-0,50	-0,81	-1,13
17.07.11	-0,75	-1,19	-0,94	-0,38	-0,19	-0,50	-0,81	-1,19
17.08.11	-0,38	-0,88	-0,75	-0,31	-0,19	-0,50	-0,88	-1,19
17.09.11	0,00	-0,69	-0,63	-0,31	-0,19	-0,50	-0,88	-1,19
17.10.11	0,00	-0,56	-0,56	-0,25	-0,19	-0,50	-0,88	-1,19

Таблица 2. Результаты температурного мониторинга в термотрубке №1.



Рис. 7. Изменение температуры на различной глубине по времени в термотрубке № 1

Мониторинг термотрубки № 2, находящейся на расстоянии 1,3 метра от ближайшего СОУ, запущенного год назад, показывает, что влияние сезонных колебаний температуры запаздывает с увеличением глубины скважины, что закономерно для естественных условий. Но, также видно, что температура за год снизилась по всей глубине скважины в частности на глубине 10.95 м температура снизилась на 0.98 °С

Глубина, м	2,2	3,45	4,7	5,95	7,2	8,45	9,7	10,95
21.10.10	-0,54	-1,57	-2,20	-2,19	-2,31	-2,27	-2,12	-2,02
23.11.10	-0,50	-1,50	-2,06	-2,19	-2,25	-2,25	-2,13	-2,00
15.12.10	-0,50	-1,38	-2,00	-2,19	-2,25	-2,31	-2,19	-2,13
12.01.11	-5,75	-2,38	-2,00	-2,44	-2,63	-2,69	-2,56	-2,38
21.02.11	-11,25	-6,81	-3,94	-3,38	-3,31	-3,31	-3,06	-2,81
23.03.11	-11,94	-9,25	-6,62	-5,25	-4,44	-4,00	-3,50	-3,13
14.04.11	-9,63	-8,88	-7,31	-6,06	-5,13	-4,38	-3,75	-3,31
17.05.11	-5,94	-6,88	-6,69	-6,06	-5,31	-4,69	-4,00	-3,44
17.06.11	-3,50	-5,06	-5,63	-5,44	-5,00	-4,56	-4,00	-3,50
17.07.11	-2,13	-3,81	-4,63	-4,75	-4,50	-4,25	-3,81	-3,44
17.08.11	-1,25	-2,94	-3,88	-4,13	-4,00	-3,94	-3,63	-3,31
17.09.11	-0,875	-2,375	-3,3125	-3,625	-3,5625	-3,5625	-3,375	-3,125
17.10.11	-0,6825	-2,0625	-2,94	-3,1875	-3,25	-3,25	-3,125	-3

Таблица 4. Результаты температурного мониторинга в термотрубке №2.



Рис. 8. Изменение температуры на различной глубине по времени в термотрубке № 2. Исходя из полученных данных можно с уверенностью утверждать, что охлаждающие устройства полностью оправдывают свое назначение и оказывают существенное влияние на распределение температуры в грунте, обеспечивая его мерзлое состояние в течении круглого года.

Следует также отметить, что наблюдения будет производиться еще в течении 2 лет и данные мониторинга регулярно пополняются.

# Устройство для измерения теплопроводности электропроводящих и агрессивных растворов

## Гусейнов Г.Г.

## ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия e-mail: guseinovgg@mail.ru

Приводится описание и принцип работы устройства для определения теплопроводности абсолютным методом плоского горизонтального слоя. Устройство состоит из прибора и ячейки, которая изготовлена из тантала, титана и фторопласта-4, и содержит фторопластовый сильфон. Погрешность измерения теплопроводности не превышает 2 %. Устройство работает в интервале температур 290-500К и давлениях до 100МПа, позволяет исследовать теплопроводность твердых тел, пористых материалов, насыщенных флюидами, жидких растворов, различных концентраций, включая высокоагрессивные и электропроводящие жидкости.

## Введение.

Бурное развитие науки и техники требует основательного и всестороннего изучения физико-химических свойств растворов электролитов, в частности, теплопроводности. Одним из классов этих веществ являются растворы электролитов - водные растворы

Одним из классов этих веществ являются растворы электролитов - водные растворы неорганических кислот, щелочей.

Вместе с тем, существующие данные о теплопроводности этих веществ весьма ограничены и охватывают (в основном) область температур 20°-100°С при давлении 0,1МПа. Почти не изучена экспериментально область более высоких температур и давлений. Расчетные методы не дают возможности определения теплопроводности с приемлемой для практических целей точностью.

Особого внимания заслуживает экспериментальное исследование теплопроводности высокотемпературных водных растворов, использование которых позволяет создать новые и повышать эффективность существующих процессов в атомной энергетике, химической промышленности.

Одной из причин того, что растворы кислот и щелочей недостаточно исследованы заключается в том, что они: электропроводны, агрессивны, токсичны, т. е. являются "неудобными" объектами исследования. Другая причина в отсутствии надежных установок для экспериментального определения коэффициента теплопроводности растворов.

Имеются оригинальные монографии [1-5], диссертации [6-7], статьи [8-18], в которых приводятся описания конструкций различных устройств, для экспериментального определения коэффициента теплопроводности.

По принципу определения теплопроводности их можно подразделить на два больших класса: установки, работающие по методу стационарного и нестационарного теплового потока.

Из анализа методов по экспериментальному исследованию теплопроводности растворов электролитов можно сделать вывод, что на вооружении экспериментаторов имеются в основном стационарные методы; нагретая нить, коаксиальные цилиндры, метод плоского горизонтального слоя, так как они обладают большой точностью.

Критически подойдя к рассмотрению различных стационарных методов по измерению теплопроводности жидких растворов, мы остановили свой выбор на стационарном

методе плоского горизонтального слоя. Мы считаем, что этим методом легче избежать таких явлений, как конвекция, эффект Соре, эффект Дюфура, возникающих в растворах при передаче количества теплоты, а также изготовить конструкции приборов в коррозионностойком исполнении по отношению к агрессивным растворам при исследовании теплопроводности в широком интервале параметров состояния.

### Экспериментальная установка.

Устройство для измерения теплопроводности состоит из двух частей: верхнего - измерительного прибора и нижнего - измерительной ячейки.

Для измерения теплопроводности растворов использован прибор по методу плоского горизонтального слоя [19], с конструктивными изменениями, изготовлены коррозионностойкая ячейка из тантала, титана и фторопласта–4, а также фторопластовый сильфон.

Измерительный прибор рис.1 изготовлен из меди и константана (медно – никелевый сплав МНМц 40 – 1,5).



Рис. 1. Прибор для измерения теплопроводности:

1,4 - внутренний и наружный медные блоки; 2,5 - внутренний и наружный нагреватели; 3 - охранный стакан из константана; 6 - "холодильник"; 7,8 - абсолютная (T) и дифференциальная (ΔT) термопары; 9 - фиксированный зазор.

В медный блок (1) вмонтирован рабочий нагреватель (2). Тепло, выделяемое этим нагревателем, входит в расчетную формулу определения теплопроводности. Нижняя торцевая поверхность блока является рабочей поверхностью, и тепло нагревателя полностью проходит через нее. Для ликвидации тепловых потерь через верхний торец и боковую поверхность на блок (1) надевается охранный стакан (3) из константана. Медный блок (1) имеет форму цилиндра с полостью для нагревателя.

На охранный стакан (3) надевается медный блок (4) в форме стакана, с находящимся в нем компенсационным нагревателем. Медные блоки (1) и (4) с расположенным между ними константановым стаканом (3) образуют дифференциальную термопару, которая регистрировала разность температур между внутренней и наружной поверхностями константана (3).

Изготовление блоков (1), (4) из мели и константанового стакана (3) обусловлено тем, что, во-первых, медь обладает теплопроводностью 400 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при 293К [20] и хорошо выравнивает температуру, как во внутреннем, так и наружном блоках. Константан имеет теплопроводность 23 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при 293К [20], что во много раз меньше, чем у меди, и исполняет роль охранного стакана. Кроме этого, пара медь – константан выбраны и потому, что они дают высокую термоэдс, порядка 40 – 42 мкв/град [21], и имеют почти одинаковый коэффициент линейного расширения.

Этим прибором можно измерять коэффициент теплопроводность твердых тел газов.

Для измерения теплопроводности электропроводящих и агрессивных растворов жидкостей и пористых материалов, насыщенных флюидами нами изготовлена ячейка из коррозионностойких конструкционных материалов: тантала, титана и фторопласта-4.

Измерительная ячейка рис.2 представляет собой устройство из двух металлических дисков из тантала диаметром 7·10<sup>-2</sup>м с толщиной 10<sup>-3</sup>м, приваренных по всей

поверхности к титановым дискам того же диаметра с толщиной 2·10<sup>-2</sup> м, и зажатого между ними кольца - прокладки из фторопласта-4.



Рис. 2. Ячейка для измерения теплопроводности: 1 – фторопластовый сильфон; 2 – танталовые пластины; 3 – фторопластовое кольцо с отверстием; 4 – кембрики из фторопласта-4; 5 – титановые пластины; 6,7 – абсолютная (T) и дифференциальная (ΔT) термопары.

К фторопластовому кольцу приварены тонкие кембрики из фторопласта-4 и фторопластовый сильфон оригинальной конструкции, являющийся чувствительным элементом для передачи и измерения давления.

Пайка или сварка тантал-титановых дисков проводилось с целью получения конструкции с большей жесткостью. Тантал-титановые диски имели отверстия для термопар диаметром 6·10<sup>-4</sup>м, просверленные строго горизонтально к рабочим поверхностям ячейки - рис.2. В отверстиях размещаются абсолютная (T<sub>2</sub>) и дифференциальная ( $\Delta$ T) термопары.

Нами были использованы медь-константановык термопары с диаметром 15·10<sup>-5</sup> м.

Дифференциальная термопары служила для измерения перепада температуры в слое исследуемого вещества, а абсолютная – для определения температуры, при которой оценивался коэффициент теплопроводности.

Между дисками расположена кольцевая фторопластовая прокладка с приваренным к ней фторопластовыми кембриками диаметром  $5 \cdot 10^{-4}$  м.  $\div 1,3 \cdot 10^{-3}$  м, и необходимой длины. Диаметр фторопластового кольца: внутренний  $64 \cdot 10^{-3}$  м, наружный  $7 \cdot 10^{-2}$  м. Толщина кольца  $2 \cdot 10^{-3}$  м. Во фторопластовом кольце просверлены два отверстия вдоль диаметра, в противоположных направлениях от центра, с размером  $10^{-3}$  м.  $\div 1,3 \cdot 10^{-3}$  м. В этих отверстиях располагали фторопластовые кембрики диаметром  $10^{-3}$  м.  $\div 1,3 \cdot 10^{-3}$  м.

Конец одного из фторопластовых кембриков соединялся с очень гибким фторопластовым сильфоном, который служит чувствительным элементом для передачи и измерения давления.

Фторопласт-4 прекрасно обрабатывается резанием, причем изделиям из него можно придать точные размеры и гладкую поверхность [22].

Сильфоны из фторопласта-4 были выточены на токарном станке в виде гильз с гофрированными боками рис.3, и с внутренней полостью диаметром 10<sup>-2</sup>м.

Они имели длину 7·10<sup>-2</sup> м, наружный диаметр – 10<sup>-2</sup> м. Толщина гофр сильфона порядка  $2 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$  м. Длина гофр сильфона в свободном состоянии составляла около  $5 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-2}$  м. На концах гофр сильфоны имели цилиндрические продолжения длиной  $5 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$  м, и с наружным диаметром  $2 \cdot 10^{-2}$  м.



Рис.3. Фторопластовый сильфон: 1 – фторопластовые кембрики; 2 – гофры; 3 – вставной цилиндр из фторопласта-4; 4 – кольцо из стали 12Х18Н10Т; 5 – заглушка или вентиль. В имеющееся с одной стороны сильфона отверстие диаметром  $10^{-2}$  м вставлялись цилиндрики диаметром  $5 \cdot 10^{-3}$  м или  $10^{-2}$  м с просверленным отверстием, диаметром  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м, в которую пропускались фторопластовые кембрики диаметром  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м.

Для создания прижимающего давления в местах соприкосновения сильфона с заглушкой и кембриками на оба конца сильфона надевали кольца из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Диаметр стальных колец 23·10<sup>-3</sup>/2·10<sup>-2</sup> м., ширина 10<sup>-2</sup> м. Собранные вместе фторопластовое кольцо, сильфон с заглушками и фторопластовыми кембриками помещены в муфельную печь, где выдерживали при температуре 643-653К в течение определенного времени для сварки фторопластовое кольцо со сваренным изготовления из муфельной печи вынимали фторопластовое кольцо со сваренным сильфоном.

Приваренные к фторопластовому кольцу кембрики, с одной стороны, служит для предварительного создания вакуума и запуска исследуемого раствора, а с другой – кембрик, соединенный с фторопластовым сильфоном, оканчивается вентилем.

Фторопластовое кольцо располагается между тантал - титановыми пластинами, зажимается под прессом до нужных размеров и является составной частью ячейки для исследования теплопроводности растворов. Для предотвращения закупорки и сдавливания отверстий - соединений кембриков с кольцом, в них располагали капиллярные трубки длиной 3.10<sup>-3</sup> м из коррозионностойких материалов (фарфор, тантал, титан).

Фторопластовое кольцо имело строго заданную толщину от  $1,505 \cdot 10^{-3}$  м до  $1,915 \cdot 10^{-3}$  м., задаваемую концевыми мерами с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  м, расположенными вне эффективной рабочей поверхности прибора Рис.1.

Таким образом, при измерении теплопроводности, тантал-титановые диски устанавливались строго горизонтально, и зазором, с точностью ±5·10<sup>-6</sup> м.

Условно, верхняя тантал - титановая пластина называется "горячей", а нижняя -"холодной". В ячейке имеются каналы, выходящие на поверхность "холодной" пластины, позволяющие заправлять ее жидким электропроводящим и агрессивным раствором.

В качестве конструкционных материалов для изготовления ячейки тантал, титан и фторопласт-4 были выбраны не случайно.

Тантал - один из наиболее коррозионно-стойких металлов, как в растворах кислот, так и других агрессивных средах [23]. По стойкости его можно сравнить с платиной и кислотостойким стеклом. Титан – коррозионностоек в растворах щелочей и солей [22]. Фторопласт-4 по химической стойкости превосходит не только все известные пластмассы, но и большую часть металлов [23]. Интервал температур применения фторопласта-4 в агрессивных средах простирается до 500К. При длительном нахождении фторопласта-4 в водных растворах не наблюдается его набухание или влагопоглощение [22].

Не будь высокой коррозионной стойкости этих материалов, компонента ячейки попадала бы в раствор, что приводило бы к изменению концентрации раствора по ходу исследования теплопроводности и некорректности полученных данных.

Измерительный прибор рис.1 ставится на ячейку рис.2, зажимается под прессом, приводится в плотный тепловой контакт с ячейкой и помещается в автоклав - рис.4.



Рис.4. Автоклав с устройством для определения теплопроводности, содержащий измерительный блок и ячейку:1 – автоклав из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; 2 – блок измерения; 3 – сильфон из фторопласта-4; 4, 6 – абсолютная (Т) и дифференциальная (ΔТ) термопары; 5 –тантал - титановые пластины; 7 - фторопластовое кольцо.

Ячейка, с прибором для измерения теплопроводности, помещенная в автоклав, позволяет проводить измерения теплопроводности под давлением.

Для исключения электрического контакта между прибором и ячейкой между ними помещали фторопластовую пленку толщиной 2·10<sup>-5</sup>м.

Заправку ячейки рис.2 исследуемым раствором производили через фторопластовые кембрики, после создания в ней вакуума, затем помешали внутри автоклава.

Давление в автоклаве создавали очищенным инертным газом – аргоном из-под баллона. Исследуемый раствор находился внутри ячейки и фторопластового сильфона.

Разделительный сильфон из фторопласта-4, разгруженный от одностороннего давления, позволяет проводить измерения при высоких давлениях и температурах.

Конструкция ячейки исключает попадание раствора в измерительный прибор, а также контакт раствора с термопарами.

Прибор работает следующим образом: при включении нагревателя (2) тепло, выделяемое им, достигает охранного стакана (3), создает разность температур в дифференциальной термопаре (1 - 3 - 4), что соответствует возникновению разности термоэдс на его поверхностях. Термоэдс, снятая с дифференциальной термопары, поступает на потенциометр Р348, усиливается и подается на ВРТ–3 (высокоточный регулятор температуры), которая автоматически подбирает мощность нагревателя (5), такую, что необходима для поддержания разности температур 0,000006 градусов на поверхностях охранного стакана (3) и компенсации потерь тепла через константановый охранный стакан. Таким образом, добиваемся того, чтобы все тепло, выделяемое нагревателем (2) направлялась вертикально вниз, через ячейку в сторону «холодильника», функции которого выполняет одна из пластин тантал-титан ячейки (см. рис.4).

В результате чего на слое раствора возникает градиент температуры ∆Т, которую оценивают при помощи дифференциальной медь - константановой термопары, расположенной в отверстиях, просверленных строго горизонтально к рабочим поверхностям пластинок ячейки Рис.2. Перепад температуры оценивали с точностью 0,01К при помощи потенциометра Р363-1.

Таким образом, зная геометрические размеры ячейки, мощность, выделяемую в измерительном приборе (P), перепад температуры  $\Delta T$  в слое раствора, утечки тепла по токовым проводам, перепад температуры в слое металла, оценивали коэффициент теплопроводности раствора при помощи закона Фурье по формуле для стационарного метода плоского горизонтального слоя:

$$\lambda = \mathbf{P} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \Delta \mathbf{T}^{-1} \tag{1}$$

где  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности раствора (Вт ·м<sup>-1</sup>· К<sup>-1</sup>); Р - мощность внутреннего нагревателя, прошедшая через раствор (Вт); L – толщина слоя раствора (м); S - эффективная рабочая поверхность (м<sup>2</sup>);  $\Delta T$  – перепад температуры в слое раствора (К).

Погрешность измерения теплопроводности на этом устройстве не превышает ±2%.

### Выводы.

Изготовлено устройство, содержащее ячейку, изготовленную из тантала, титана и фторопласта-4, снабженная фторопластовым сильфоном.

Созданная таким образом ячейка, расширяет функциональные возможности метода плоского горизонтального слоя и позволяет исследовать коэффициент теплопроводности электропроводящих и агрессивных жидкостей различных концентраций в интервале температур 293 – 500К и при различных давлениях.

При помощи предлагаемого устройства экспериментально исследован коэффициент теплопроводности водных растворов серной и ортофосфорной кислот, щелочей различных концентраций в интервале температур 290-500К и давлениях 0.1 – 20МПа.

#### Список литературы

- 1. Цедерберг Н.В. Теплопроводность газов и жидкостей. М. -Л. : Госэнергоиздат, 1963. 408 с.
- 2. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1970. 239 с.
- 3. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. / Шашков Л.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н. Под. ред. Лыкова А.В. М.: Энергия, 1973. 336 с.
- 4. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1979. 320 с.
- 5. Филиппов Л.П. Явления переноса. М.: Изд-во МГУ, 1986. 120с.
- 6. Ганиев Ю. А. Теплопроводность индивидуальных жидкостей и растворов. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Одесса, 1971. 27с.
- 7. Осьминин Ю.П. Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов

электролитов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. - М., МГУ, 1955. - 103с.

8. Юсуфова В.Д., Пепинов Р.И., Николаев В.А. и др. Теплопроводность водных растворов

NaCI // ИФЖ,1975, т.29, №4, с.600- 605.

- 9. Расторгуев Ю.Л., Ганиев Ю.А. Некоторые вопросы измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров. // ИФЖ, 1977, т. 33, № 1, с. 64-74.
- 10. Попов В.Н., Малов Б.А. Модификация метода коаксиальных цилиндров для измерения коэффициентов теплопроводности жидкостей и газов. / Труды МЭИ. Теплофизические свойства веществ. Вып.75 М, 1970, с. 120 130.
- 11. Riedel L. Warmeleitfahigkeitsmessungen an Kaltetechnischen wichtigen Salzlosungen, Kaltetechnik, 2 Jahrgang, 1950, Heft 4, s.99.
- 12. Turnbull A.G. // Australian Journal of Applied Science, 1961, v.12, № 1, p.30.
- 13. Литвиненко И.В., Литвиненко В.В. Новый относительный метод измерения теплопроводности жидкостей при нестационарном тепловом режиме. // Укр. физ. ж., 1967, т.12, №2, с. 203 207.
- Nagasaka Y., Nagashima A. Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method. // J. Phys.E: Instrum., 1981, v.14, p.1435-1439.
- 15. Castro C.A.N., Calado J.C.G., Wakeham W.A. et al. An apparatus to measure the thermal conductivity of liquids. // J. Phys. E: Sci., Instrum., 1976, v.9, p.1073-1080.
- Takeichi M., Katou S., Kamoshida J. et al. Thermal conductivity of aqueous LiCl measured by transient hot wire method. – Heat Transfer 1986; Proc.8 Int. conf., San Francisco Calif., Aug. 17 -22, 1986. Vol.2 Washington D.C., 543-548.

- 17. Guang-han Wang, James E.S. Venart, Ramash C. Prasad. Mesurement of the thermal properties of electrically conducting liquids by the anodic coated hot wire transient technique. // High Temperatures-High Pressures.1991, v.23, № 3, p.351-361.
- Assael M.J., Charitidou E., Georgiadis G.P. et al. Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conductivity liquids. // Ber. Bunsenges. Phys, Chem., 1988, v.92, № 5, p.627-6319
- 19. Амирханов Х. И., Адамов А. П. Теплопроводность двуокиси углерода вдоль пограничной кривой и в области критического состояния // Теплоэнергетика, 1963, №7, С. 77 82.
- 20. Смирягин А.П., Смирягина П.А. Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 428с.
- 21. Геращенко О.А., Федоров В.Г. Тепловые и температурные измерения. Справочное руководство. Киев, Наукова Думка. 1965. 304с.
- 22. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевский Ц.С. Фторопласты. М.: Гостехиздат, 1960. 192с.
- 23. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. Издание 2-е, М.: Химия. 1975. 816с.

# МЕТОД И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОМПЛЕКСНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

## Н.Ю. Полунина, И.В. Рогов

### ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

### teplotehnika@nnn.tstu.ru

Создание новых и совершенствование известных методов и средств для определения теплофизических свойств (ТФС) материалов востребованы и являются актуальными в связи со сложностью и большим объемом экспериментальных исследований по определению качества как традиционных, так и вновь синтезированных материалов.

Согласно принципу моделируемости теории систем, включающему постулат многообразия моделей, сложная система может быть представлена конечным множеством моделей. различающихся используемыми математическими зависимостями И физическими закономерностями. Основные положения многомодельного подхода к аналитическому описанию теплопереноса изложены в работе [1].

Среди приборов массового применения для определения теплопроводности ( $\lambda$ ) широко используют симметричный бикалориметр, реализующий метод регулярного режима. Прибор предназначен для определения теплопроводности теплоизоляционных материалов с  $\lambda = 0,03\div0,5$  Вт/(м·К) на образцах в виде диска диаметром от 120 до 160 мм, толщиной от 6 до 20 мм. Недостатки прибора: возможность определения только теплопроводности, при этом необходимо знать теплоемкость испытуемого образца; теплопроводность материала определяют только на стадии остывания; большие погрешности измерений, связанные с тем, что измерительную информацию фиксируют и обрабатывают вручную.

С целью устранения указанных недостатков и расширения возможностей данного прибора в Тамбовском государственном техническом университете разработана автоматизированная система, реализующая многомодельный метод определения ТФС материалов.

В состав технических средств автоматизированной системы входят (рис. 1): персональный компьютер (ПК) *1*, оснащённый платой сбора данных АЦП/ЦАП; блок холодных спаев (БХС) *2* термопар; тепло-измерительная ячейка (ТИЯ) *3*; металлический съёмный блок *4*; блок питания и управления (БПУ) *6*; циркуляционный насос *8* с электродвигателем *7*; жидкостной термостат *9*; блок холодных спаев термопары, расположенной в термостате.

Основным элементом системы является ТИЯ, конструкция которой предполагает установку двух идентичных образцов из исследуемого материала. Внутри латунного сердечника ТИЯ расположен электрический нагреватель. С обеих сторон от сердечника располагаются исследуемые образцы 5 и прижимаются с наружных сторон металлическими съемными блоками. В металлических блоках при помощи насоса из термостата циркулирует охлаждающая жидкость, температура которой поддерживается постоянной.

Нагреватель ТИЯ обеспечивает создание теплового воздействия постоянной мощности на образцы из рабочего диапазона нагревателя (0 – 30 Вт). Регулирование мощности нагревателя обеспечивается изменением входного напряжения в диапазоне от 0 В до 30

В при помощи БПУ. Входное напряжение регулируется программно при помощи цифро-аналогового преобразователя (ЦАП). Температура жидкости в термостате поддерживается с помощью включения/отключения нагревателя.

Чувствительными элементами ТИЯ являются четыре термопары I - IV, расположенные внутри сердечника и съёмных блоков. Дифференциальные термопары ДТП 1 и ДТП 2, образованные между термопарами I - II и III - IV, предназначены для непосредственного измерения перепада температуры на образцах. Термопара V предназначена для измерения температуры жидкости в термостате.

Свободные концы термопар расположены в БХС 2 и в БХС 10, температура которых определяется встроенными в них интегральными датчиками **VI**, **VII** с аналоговым выходным сигналом.



Рис. 1. Схема автоматизированной системы:

1 – персональный компьютер; 2 – блок холодных спаев термопар ТИЯ;
 3 – тепло-измерительная ячейка;

*4* – металлический съёмный блок; *5* – исследуемый образец;

- 6 блок питания и управления; 7 электродвигатель; 8 насос циркуляционный;
- 9 термостат; 10 блок холодных спаев термопары, расположенной в термостате

Измерительная информация с термопар и датчиков автоматизированной системы поступает на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) платы сбора данных. Для включения / отключения нагревателя ТИЯ, насоса и нагревателя термостата в БПУ предусмотрен блок реле, которым управляют цифровые выходы (ЦВ) платы.

Теоретическую основу многомодельного метода определения ТФС материалов, реализуемого автоматизированной системой, составляют аналитические закономерности распространения тепла в системе двух тел на трех стадиях: при нагреве, на стационарной стадии и при остывании. В ходе эксперимента фиксируется термограмма – зависимость разности значений температуры на внутренней и наружной стенках исследуемого образца от времени  $\Delta T = f(\tau)$ . На экспериментальной термограмме (рис. 2) можно выделить рабочие участки, на которых наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений температуры (II, IV, VII) и участки переходные, для которых построение точных аналитических моделей вызывает большие теоретические трудности (I, III, V, VI, VII).



Рис. 2. Зависимость  $\Delta T = f(\tau)$  для стадий: нагрева, стационарной, остывания. Материал: полиметилметакрилат (ПММА).

Участки: I, III, V, VI, VIII – переходные; II, IV, VII – рабочие.

На основании решений краевых задач теплопроводности [2] получены расчетные выражения, описывающие термограмму на рабочих участках. Стадия нагрева (II участок):

$$\Delta T_{\rm H} = \frac{qh}{\lambda} - 2\frac{qh}{\lambda} \cdot \frac{(1+3\sigma)^2}{3(1+4\sigma+6\sigma^2)} \cdot \exp\left(-\frac{3}{1+3\sigma} \cdot \frac{a\tau}{h^2}\right). \tag{1}$$

Стационарная стадия (IV участок):

$$\Delta T_{\rm cT} = \frac{qh}{\lambda} \,. \tag{2}$$

Стадия остывания (VII участок):

$$\Delta T_{\text{oct}} = 2\frac{qh}{\lambda} \cdot \frac{(1+3\sigma)^2}{3(1+4\sigma+6\sigma^2)} \cdot \exp\left(-\frac{3}{1+3\sigma} \cdot \frac{a\tau}{h^2}\right).$$
(3)

Здесь: q = Q/2F – удельный тепловой поток, Вт/м<sup>2</sup>; Q – мощность нагревателя, Вт; F – площадь поверхности сердечника, м<sup>2</sup>;  $\sigma = c_1 \rho_1 h_1/2c\rho h$  – относительная теплоемкость материала сердечника;  $\lambda$ , c,  $\rho$ , a – теплопроводность, Вт/(м·К), удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), плотность, кг/м<sup>3</sup>, температуропроводность, м<sup>2</sup>/с, образца;  $c_1$ ,  $\rho_1$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К) и плотность, кг/м<sup>3</sup>, материала сердечника; h,  $h_1$  – значения толщины образца и сердечника, м;  $\tau$  – время, с.

Представим выражения (1) и (3) в виде:

$$\Delta T_i(\tau) = b_0 - b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot \tau_i), \tag{4}$$

$$T_{\rm oct}(\tau) = b_1 \exp(b_2 \cdot \tau), \qquad (5)$$

где  $b_0 = \frac{qh}{\lambda} = \Delta T_{cT}, \ b_1 = 2\Delta T_{cT} \cdot \frac{(1+3\sigma)^2}{3(1+4\sigma+6\sigma^2)}, \ b_2 = -\frac{3}{1+3\sigma} \cdot \frac{a}{h^2}$  – параметры моделей,

описывающих термограмму на рабочих участках. Расчетные выражения для комплексного определения ТФС на стадиях нагрева и остывания имеют вид:

$$c\rho = -\frac{2b_1b_2c_{\pi} + q + \sqrt{-2b_1^2b_2^2c_{\pi}^2 - 2b_1b_2c_{\pi}q + q^2}}{b_1b_2h};$$
(6)

$$\lambda = -\frac{b_2 h(c\rho + 3c_{\pi})}{3}; \tag{7}$$

$$a = \frac{\lambda}{c\rho} \,. \tag{8}$$

На стационарной стадии определяется теплопроводность испытуемого материала:

$$\lambda = \frac{qh}{\Delta T_{\rm cT}} \,. \tag{9}$$

Для оценки коэффициентов  $b_0, b_1, b_2$ , входящих в выражения (4) и (5) по экспериментальным данным, используются два подхода.

Первый подход основан на линеаризации выражений (4), (5) и определении коэффициентов  $b_1, b_2$  методом линейного регрессионного анализ. Данный подход имеет ряд недостатков: необходимо реализовать стационарную стадию нагрева; оценка параметров  $b_0, b_1, b_2$  получается смещённой.

Второй подход основан на методах нелинейного регрессионного анализа. Данный подход в результате даёт несмещённые оценки параметров, однако имеет свои недостатки, а именно: сложный математический аппарат; необходимость дополнительных исследований по разработке алгоритма обработки экспериментальных данных.

Применение первого подхода целесообразно использовать в случае недостатка вычислительных мощностей управляющей системы (вместо ПК с платой АЦП/ЦАП может использоваться микропроцессорное устройство) и значительных перепадов значений температуры на образцах.

Второй подход оценки параметров моделей позволяет также контролировать степень недогрева до стационарной стадии, что снижает погрешность определения ТФС (например, для использования линеаризированной модели необходимо знать  $\Delta T_{ct}$ ).

Критерий недогрева получен на основании выражения (4) и имеет вид:

$$\varphi = \frac{b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot \tau)}{b_0}.$$
 (10)

Использование критерия недогрева предполагает определение параметров нелинейной модели (4) в процессе снятия первичной измерительной информации.

Таким образом, применение многомодельного подхода к разработанной автоматизированной системе для определения ТФС материалов перспективно с точки зрения повышения точности и достоверности получаемых результатов.

#### Список литературы

1. Жуков Н.П. Многомодельный метод неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов / Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2005. №2. С. 42 – 46.

2. Рогов И.В., Тужилина Н.Ю., Полунин Е.П., Майникова Н.Ф. Измерительная система на базе бикалориметра, реализующая многомодельный метод определения теплофизических свойств // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 8. С. 36 – 39.

## АДАПТИВНАЯ ОЦЕНКА ШЛАМА В СТАЦИОНАРНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

### В.В. Давыдов, В.М. Колыхалин

## СПбГУКиТ, Санкт-Петербург, Россия

### cap-007@mail.ru

Разработаны технические средства на основе относительных акустических измерений объема (массы) нефтесодержащих смесей и шлама в накопительных резервуарах по воздушному объему путем определения времени реверберации "свободному" с меньшей точностью, чем радарные (линейные), но с нивелированием влияния переменных внешних и внутренних технологических условий. Исследуется зависимость коэффициента звукопоглошения шлама от его теплофизических свойств Увеличение объема перевалки нефтепродуктов через морские и речные порты Российской Федерации в страны дальнего и ближнего зарубежья приводит к необходимости повсеместного повышения точности контроля не только качества, но объема (массы) с различной плотностью в буферных, накопительных ИХ и передвижных резервуарах. Важным фактором экономики отрасли в режимах расширения экспорта, но в условиях дорогостоящей технологии, является прием и очистка льяльных и нефтесодержащих вод с морских танкеров и портовых танкеровнефтесборщиков. Вся вода, поступающая на очистные сооружения (ОС), включая поверхностные и технологические стоки, подтоварные и льяльные воды, проходит тщательную очистку в буферных емкостях, реагентную напорную флотацию, предварительную фильтрацию на пористых элементах, промежуточную фильтрацию через мембраны, адсорбцию на активных углях и сбрасывается в акваторию (рис.1).

Понятно, что обеспечить надежность, качество и экологическую безопасность перевалки невозможно без эффективной работы ОС, в том числе: диагностики накопления предельного объема шлама в буферных резервуарах, когда поверхность пароподогревателей покрывается им полностью и теплообмен (а значит и разделение по фракциям обводненного нефтепродукта) практически прекращается.



Рис. 1. Схема ступенчатой очистки нефтесодержащих вод: 1 - резервуар буферный, 2 – флотационная установка, 3 – песочные фильтры, 4 – установка ультрафильтрации с сорбционными фильтрами

В заполненном нефтесодержащей водой буферном резервуаре OC за короткий промежуток времени (5..10 дней) происходим расслоение по трем основным фракциям нефтесодержащей воды: обводненный мазут (на поверхности), осветленная вода (промежуточный слой) и твердый осадок (шлам). Осветленная вода проходит

дальнейшую тщательную очистку на OC, а накопившийся шлам подвергается утилизации.

Стационарные буферные резервуары большой емкости, как правило, обеспечиваются дистанционным мониторингом посредством радиолокационных приборов (радаров), сканирующих уровень плоских поверхностей жидких нефтепродуктов. Здесь, в целом для диагностики объема нефтепродуктов и их смесей, используется комплексная информация с трех полевых приборов: многозонного термометра, датчика давления, датчика уровня – радара с непрерывной регистрацией и коррекцией показаний во времени для абсолютных измерений по существу в стабильных условиях эксплуатации с безопасной клапанной герметизацией. Однако сложность формы шлама, переменная температура и требования к герметичности резервуара являются основными особенностями, исключающими применение известных методов дистанционной регистрации его объема. Здесь особенность практической реализации диагностики обусловлена необходимостью учета существенного влияния что на точность измерений технологических особенностей: 1) повышение температуры нефтесодержащего шлама от  $0^{\circ}$ C до  $+40^{\circ}$ C; 2) внешнее изменение температуры открытых воздушных объемов от -10°C до +40°C, сопровождающееся испарением легких фракций нефтепродуктов и воды (пар); 3) соответствующие изменения плотности нефтепродукта при повышенных и пониженных температурах.

Широкому внедрению в практику бесконтактных элементов радиои звуколокационных систем препятствует сложность и высокая стоимость из-за необходимости постоянной подстройки в процессе измерений по результатам изменений параметров воздуха и нефтепродуктов, правда, в более или менее стабильных и известных технологических условиях в замкнутых резервуарах с достаточной герметизацией и клапанным регулированием атмосферного давления.

Возможное применение звуковой эхо-локации имеет в некоторых случаях ряд преимуществ: сравнительная простота излучения и приема колебаний, компактность приемоизлучающих элементов аппаратуры, высокая устойчивость к химическому и оптическому загрязнению окружающей среды, возможность значительного удаления вторичной аппаратуры от места измерений, простота обслуживания, нечувствительность к электромагнитным помехам. Однако и здесь необходима постоянная подстройка под изменения параметров среды.

В то же время технические средства, особенно на основе относительных акустических измерений объема (массы) шлама по «свободному» воздушному объему путем определения, например, времени реверберации, с меньшей точностью, чем радарные (линейные), но с нивелированием влияния переменных внешних и внутренних технологических условий, достаточно эффективны и имеют меньшую стоимость [1]. Так в состав измерительной установки для измерения количества шлама в стационарном резервуаре типа ШТ (диаметр - 16 м, высота - 12 м) входили обычные (кроме ПК) приборы для измерения времени реверберации в помещениях (рис.2).


Рис. 2. Схема измерений объема шлама: Мк – микрофон; Ш – шумомер; И - ударный источник звуковых колебаний; ПК – компьютер; Тр – трубопровод для откачки осветленной воды, АС – анализатор спектра

В значительном воздушном объеме резервуаров создаются практически идеальные условия диффузного звукового поля, позволяющие с большой точностью определять суммарное эквивалентное звукопоглощение  $A_{\Sigma} = A_{cm} + A_{m}$ , состоящее из переменной части звукопоглощения  $A_{cm} = \alpha_{cm} \cdot S_{cm}$  внутренней (стальной) поверхности  $S_{cm}$ , которая зависит от уровня шлама, и звукопоглощения поверхности шлама  $A_{m} = S_{m} \cdot \alpha_{m} = \pi D^2 \alpha_{m}/4$  (где D- диаметр резервуара), вне зависимости от высоты.  $A_{\Sigma}$  в одной и той же октавной полосе может быть легко найдено из известной формулы Сэбина при измеренном времени стандартной реверберации  $T_p$ , т.е.

$$T_{p} = 0.16V / (A_{cm} + A_{u}).$$
<sup>(1)</sup>

Наиболее определенная зависимость  $T_p(h_M)$  наблюдается в области средних звуковых частот 250...500Гц, где в меньшей степени влияют: затухание звука в воздухе, вязкое трение на стенках и направленность громкоговорителя [2].

Таким образом, получив частотную зависимость времени стандартной реверберации  $T_0$ «чистого» воздушного объема резервуара, мы можем с достаточной точностью дистанционно определять объемы нефтесодержащей воды или шлама по результатам измерения времени реверберации  $T_i$  в оптимальной полосе частот в зависимости от степени наполнения резервуаров. Нормированная зависимость  $T_i/T_0$  отложена по оси ординат, а по оси абсцисс - объем нефтесодержащей воды ишлама (рис.3).



Рис. 3. Нормированная (относительная) зависимость времени реверберации от объем нефтесодержащей воды и шлама в резервуаре

Действительно, если в пустом резервуаре с отражающими поверхностями Scт работает некоторый источник с акустической мощностью Pa, то при отсутствии мазута или малого его количества звуковое давление определится из известного соотношения для диффузного поля:

$$p_0^2 = \frac{4P_a \rho c}{A_{cm}} \quad , \tag{2}$$

где  $A_{cm} = \alpha_{cm} \cdot S_{cm}$  – эквивалентное звукопоглощение, вносимое всей (стальной) поверхностью резервуара; рс - волновое сопротивление воздуха.

Появление в резервуаре шлама с некоторой поверхностью Sш (в принципе – и некоторого объема), но с более высоким поглощением (в качественном смысле - количественные более «тонкие» соотношения требуют дальнейших исследований) суммарное поглощение  $A_{\Sigma} = A_{cm} \cdot A_{uu}$  уменьшается, а звуковое давление возрастает:

$$p_i^2 = \frac{4P_a \,\rho c}{A\Sigma} \quad . \tag{3}$$

Более удобно использовать нормированное значение Рі относительно Ро, тогда, исключая постоянные величины, будем иметь

$$\left(\frac{p_o}{p_i}\right)^2 = \frac{A_i cm + A_i u}{A cm} , \qquad (4)$$

В итоге получим зависимость отношения площадей Sct и Sм от соотношения эквивалентных поглощений.

Любая конфигурация шлама с достаточно большим эквивалентным звукопоглощением по сравнению с поглощением стальной оболочки четко фиксируется временем реверберации. Для случая, когда осветленная вода полностью откачана из резервуара, точность регистрация объема оставшегося шлама существенно зависит от температуры шлама, изменяющуюся в пределах: от 0°C до +10°C, когда шлам не подогревается пароподогревателями резервуара (находится ниже), и от 10°C до +40°C, когда шлам покрывает пароподогреватели резервуара (изгиб кривой для  $V = 300 - 600 \text{ м}^3$  на рис.3). Для определения зависимости коэффициента звукопоглощения шлама от его температуры использовался прибор «SWA TYPE-4002» («Набор интерференционных установленный в вертикальном положении в камере прослушивания труб»), СПбГУКиТ и включающий специальный акустический зонд, представляющий собой тонкую длинную трубку, один конец которой вводится в измерительную а у другого находится микрофон. Исследуемый трубу Кундта, конца звукопоглощающий материал (шлам) помещался в держатель фиксированной глубины поставляемый вместе с прибором 4002 и охлаждался в морозильной камере холодильника от  $t = 40^{\circ}C$  до температуры  $t = 0^{\circ}C$ . Результаты измерений показывают, что нормальный коэффициент звукопоглощения шлама при t = 40°C на частоте 250 Гц принимает значение  $\alpha_{\rm m} = 7 \times 10^{-3}$ , тогда как при температуре t = 0°C и той же частоты он достигает  $\alpha_{\rm m} = 4,2 \times 10^{-2}$ , т. е. примерно в шесть раз больше, чем для нагретой фракции (рис.4).



Рис. 4. Зависимость нормального коэффициента звукопоглощения шлама от температуры

Теоретически и экспериментально обоснованный метод сравнительной оценки объема шлама в стационарных буферных резервуарах путем статистического моделирования и нормированного измерения времени реверберации не требует сложного оборудования, коррекции технологических и полевых (внешних) условий и позволяет с достаточной точностью оценить критический объем шлама, при котором дальнейшая эксплуатация буферного резервуара недопустима.

#### Библиографические ссылки

1. Колыхалин В.М., Давыдов В.В., Способ определения объема остатка твердого нефтепродукта в железнодорожном вагоне-цистерне. Патент на изобретение РФ №2348015, М.Федерал. служ. по интеллект. собст., петен. и товар. знакам, RU 2348015 С1, Заявл.2007, опубл. 27.02.2009 Бюл. № 6.

2. Давыдов В.В. Акустика помещений. – СПб.: изд-во СПбУКиТ, 1998.

## МНОГОМОДЕЛЬНЫЙ МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

#### О.Н. Попов, Н.Ф. Майникова

# ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", г. Тамбов, Россия

#### popov\_oleeg@mail.ru

Тепловое воздействие на исследуемое полимерное тело, имеющее равномерное начальное температурное распределение, в системе изделие – зонд осуществляется с помощью двух линейных нагревателей постоянной мощности (рис.), встроенных в подложку измерительного зонда (ИЗ). В ходе эксперимента термоэлектрическими преобразователями (ТП) фиксируются термограммы – зависимости избыточной температуры (или температуры изделия) от времени.



Рис. Измерительная схема

Применён многомодельный подход к анализу и аналитическому описанию нестационарного теплопереноса, реализуемого при неразрушающем контроле (НК) структурных превращений измерительной системой (ИС).

Получены решения задач, описывающих процессы распространения тепла в полуограниченном теле от одного линейного источника тепла постоянной мощности (*Modenb A*) и от двух линейных источников тепла (*Modenb B*) [1].

Исследован многомодельный метод НК температурных характеристик структурных

переходов в полимерных материалах (ПМ) по аномалиям теплофизических свойств, которые определяют пошагово через равные промежутки времени, исходя из закономерностей распространения тепла в цилиндрическом полупространстве от двух бесконечных линейных нагревателей постоянной мощности при регуляризации тепловых потоков. Метод может быть реализован с предварительной калибровкой ИС по образцовым мерам теплофизических свойств.

Исследован метод НК температурных характеристик структурных переходов в ПМ по аномалиям ряда информативных параметров математических моделей нестационарного распространения тепла. Метод не требует калибровки ИС.

Исследован метод НК температурных характеристик структурных переходов в ПМ по изменениям скоростей нагрева, определяемым с экспериментальных термограмм в контролируемых точках, расположенных на линии нагрева и на заданных расстояниях по обе стороны от линейных источников тепла.

#### Список литературы

1. Многомодельные методы в микропроцессорных системах неразрушающего контроля теплофизических характеристик материалов / С.В. Мищенко, Н.Ф. Майникова, О.Н. Попов и др. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2012. – 112 с.

## АВТОМАТИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТФС ТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### С.Н. Мочалин

## ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация

#### corj84@mail.ru

Все усложняющиеся задачи по повышению качества и надежности энергетических объектов требуют дальнейшего совершенствования методов и средств контроля и диагностики конструкций и материалов различного назначения.

Исследование зависимости ТФС конструкционных материалов от температуры позволит более точно рассчитать эффективность этих объектов при работе на разных температурных режимах, что позволит снизить затраты при постройке и эксплуатации теплоэнергетических объектов. Среди методов и средств исследования ТФС материалов методы, основанные на режиме монотонного разогрева, позволяют за один эксперимент определить ТФС материала для диапазона значений температуры, что существенно экономит время для исследования температурной зависимости ТФС. Наиболее важной и сложной задачей при реализации метода определения ТФС на основе режима монотонного разогрева является разработка математической модели, максимально точно описывающей реальный процесс теплопереноса и состояния температурных полей в измерительной ячейке прибора.



Рис 1. Лицевая панель управления ИИС

Используя современные технологии автоматизации на кафедре «Гидравлика и теплотехника» Тамбовского государственного технического университета была создана информационно-измерительная система (ИИС) для исследования зависимости ТФС твердых материалов от температуры. В используется основе системы модифицированный измеритель ИТ-λ-400, возможности которого значительно расширены благодаря использованию различных режимов теплового воздействия на исследуемый образец. Погрешность измерителя также снижена за счет применения более точных математических моделей для каждого режима разогрева. Рабочее место оператора измерительной установке создано на базе персонального компьютера, оснащенного платой сбора данных PCI-1202H и специальным программным обеспечение по сбору, обработке, накоплению и, систематизации данных.

## ПОЛИГАРМОНИЧЕСКИЙ МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

#### Е.Л. Артюхина, С.В. Мищенко

ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

#### artyukhina@yahoo.com

Теоретически обоснован полигармонический вариант метода регулярного режима третьего рода для контроля температуропроводности твердых изотропных образцов материалов, имеющих форму цилиндров, полуограниченных в тепловом отношении, температура поверхности которых представляет собой меандр.

Построены физическая и математическая модели процесса теплопереноса при контроле образцов. Проведен анализ решения краевой задачи теплопереноса в процессе контроля исследуемых материалов. Установлены закономерности температурного поля в случае полигармонического метода регулярного режима третьего рода, повторяющие в основном закономерности моногармонического метода.

Сформулирована инверсная коэффициентная задача теплопроводности. Рассмотрены подходы к ее решению. Предложены методики определения коэффициента температуропроводности:

по сдвигу фаз между передним фронтом меандра и нулем температурной кривой;

- по максимальному значению температуры при фиксированном значении числа Фурье;

- как параметра аппроксимации теоретически определенной функции температуры образца в точке ее измерения.

Проведен сопоставительный анализ методик, определены области применимости каждой из них.

Описано измерительное устройство и автоматизированная установка контроля температуропроводности.

Приведены результаты эксперимента с образцовыми материалами: полиметилметакрилатом и плавленым кварцем.

Разработано метрологическое обеспечение контроля температуропроводности образцов материалов: проанализированы источники погрешностей, проведена оценка погрешностей.



Рис. 1 - Зависимость среднеквадратичной погрешности определения температуропроводности от конструктивных и режимных параметров процесса.

Проанализированы и оценены следующие факторы, не учтенные в математической модели: контактное термическое сопротивление между слоями образца; тепловые утечки на боковой поверхности образца; неопределенность положения термопреобразователей; влияние конечной теплоемкости проточной камеры.

## ОЦЕНКА РОЛИ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ОСЛАБЛЯЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ

#### С.Н. Эмиров<sup>1</sup>, А.Э. Рамазанова<sup>1</sup>, Ю.П. Заричняк<sup>2</sup>

 Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия
 2 - Национальный исследовательский университет информационных технологий,

механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

#### zarich4@gmail.com

Изучение зависимости теплофизических свойств горных пород от давления и температуры позволяет экстраполировать тепловые свойства вглубь земной коры и оценивать распределение температуры с глубиной. Механизм теплопереноса в твердых телах, особенно в горных породах, очень сложный. Даже при многих упрощениях теоретически точно предсказать теплопроводность пористых материалов затруднительно, а иногда и невозможно. Породы состоят из разных минералов с различным химическим составом, поэтому теплопроводность зависит не только от давления и температуры, но и от слагающих компонентов, степени их кристаллизации, пористости, размеров зерен, формы трещин и их концентрации.

Экспериментальные исследования при высоких температурах и давлениях позволяют выяснять закономерности изменения процессов теплопереноса в многокомпонентных средах, каковыми являются горные породы, и выявлять связи распределения температур и плотности теплового потока с геотектоническим строением земной коры конкретного региона. Изучение теплофизических свойств горных пород является предметом геофизических исследований и имеет важное значение для понимания природы термодинамических и физико-химических процессов, проведения геотермальных работ, прямых поисков геотермальных источников, а также вопросов, связанных с изучением и использованием энергетического потенциала геотермального тепла.

В связи с этим особое значение придается экспериментальным исследованиям теплофизических свойств флюидонасыщенных горных пород при совместном влиянии давления и температуры, приближенных к естественным условиям залегания пород.

Согласно существующим в настоящее время теориям теплопереноса в твердых телах [1-4] и экспериментальным данным температурная зависимость эффективной теплопроводности ( $\lambda_{2\phi}$ ) описывается уравнением

$$\lambda_{9\varphi} = CT^n, \tag{1}$$

где С – параметр, зависящий от упругих свойств твердого тела и частотных характеристик атомов, n = -1 - для идеальных кристаллических соединений, у которых существует дальний порядок межатомных связей; n = -0.5 - для кристаллических соединений с большим количеством дефектов;  $n = +0.3 \div 0.5 - для$  аморфных соединений, у которых отсутствует дальний порядок межатомных связей [5].

Из этого следует, что величина  $\lambda_{3\phi}$  горных пород и, особенно ее температурная зависимость, является чувствительным параметром к дефектам и кристаллическому состоянию породообразующих минералов [6,7].

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления (Р) до 400 МПа в области температур (Т) 275-523 К на теплопроводность мелкозернистого песчаника в газо-, водо- и маслонасыщенном состояниях (Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала), а также рассматривается вклад переноса тепла излучением при измерении теплопроводности песчаника при различных температурах с учётом отражения и ослабления теплового излучения (Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург).

Как известно, песчаник состоит из смеси породообразующих минералов с большим количеством кварца, который может быть как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях.

Для измерения использован один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме [8]. Образцы готовились диаметром 13 мм и высотой 3.5-4.0 мм. В качестве среды, передающей давление, использовались касторовое масло и газ аргон, которые накачивались в камеру высокого давления через толстостенные трубки-капилляры. Относительная погрешность измерения теплопроводности данным методом не превышала 4%.

Эффективная теплопроводность газо-, водо- и маслонасыщенного пористого песчаника (глубина залегания 4500-4900 м, плотность  $\rho=2.28\cdot10^3$ кг/м<sup>3</sup>, пористость к=7%) при различных гидростатических давлениях до 400 МПа в диапазоне температур 273-523К, характерных для горных пород на изучаемых глубинах в исследуемых регионах, представлена на рисунке 1(a,б) и в таблице.

Таблица. Теплопроводность (Вт·м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>) мелкозернистого песчаника от давления и температуры

<b>T</b> 10		P, MIIa							
1, К	0,1	50	100	150	200	250	300	350	400
				газонас	сыщенный		•	•	
273	2.06	2.18	2.2	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29
323	1.91	2.10	2.13	2.16	2.17	2.19	2.20	2.21	2.22
373	1.83	2.03	2.07	2.10	2.11	2.13	2.14	2.15	2.16
423	1.76	1.97	2.07	2.04	2.06	2.08	2.09	2.10	2.10
473	1.71	1.92	1.97	2.00	2.01	2.04	2.05	2.06	2.05
523	1.66	1.88	1.94	1.96	1.97	2.00	2.01	2.02	2.02
n	-0.28	-0.23	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19
С	9.87	7.82	6.80	7.09	7.08	6.49	6.48	6.48	6.48
				маслона	ісыщенныі	ĭ			
273	2.16	2.24	2.29	2.34	2.37	2.40	2.42	2.44	2.46
323	2.07	2.14	2.21	2.25	2.28	2.31	2.33	2.36	2.34
373	1.99	2.06	2.13	2.19	2.21	2.24	2.26	2.29	2.31
423	1.93	2.00	2.09	2.13	2.15	2.19	2.20	2.23	2.25
473	1.87	1.94	2.05	2.08	2.10	2.13	2.15	2.18	2.20
523	1.83	1.90	2.01	2.04	2.06	2.09	2.1 1	2.14	2.16
n	-0.25	-0.25	-0.20	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.20	-0.20
С	9.03	9.29	8.83	8.34	8.15	7.91	7.89	7.56	7.55
водонасыщенный									
273	2.38	2.40	2.43	2.45	2.47	2.49	2.51	2.53	2.55
323	2.27	2.30	2.34	2.36	2.38	2.40	2.42	2.44	2.46
373	2.19	2.22	2.26	2.28	2.30	2.32	2.34	2.36	2.38
423	2.12	2.15	2.19	2.21	2.23	2.25	2.27	2.29	2.31
473	2.06	2.10	2.14	2.16	2.18	2.20	2.22	2.24	2.26
523	2.01	2.06	2.09	2.11	2.13	2.15	2.17	2.19	2.21
n	-0.26	-0.24	-0.23	-0.23	-0.23	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22
С	10.23	9.35	8.92	8.89	8.86	8.84	8.81	8.79	6.48

Как видно (таблица и рис.1а) при атмосферном давлении эффективная теплопроводность образцов песчаника обратно пропорциональна температуре и может

быть описана уравнением (1), где значения n и C (Вт/м) приведены в таблице. Полученное низкое значение показателя степени n= -0.28 в уравнении (1) указывает на наличие в данном образце кварцевых соединений с разной степенью кристаллизации, что приводит к разным механизмам теплопереноса (волновому и активационному). Давление до 400 МПа (рис.16) приводит к нелинейному росту величины эффективной теплопереноса и данее правиому переходу из

теплопроводности: более сильному до 100 МПа и далее плавному переходу на насыщение. Давление также влияет и на температурную зависимость теплопроводности: если при P=0.1 МПа n=-0.28, то при P=400 МПа n=-0.19. Такое уменьшение значения показателя степени п может указывать на то, что под давлением возникают процессы дополнительного рассеяния тепловых волн.



Рис.1. Зависимость теплопроводности газонасыщенного песчаника от температуры (а) и давления (б)

Насыщение флюидами (масло, вода) образцов песчаника с открытой пористостью равной 7% приводит к росту величины эффективной теплопроводности. Как видно из таблицы насыщение маслом увеличивает  $\lambda_{3\phi}$  на 5-7%, водой – на 11-15%. Рост  $\lambda_{3\phi}$  при повышении давления существенно зависит от величины теплопроводности флюида, заполняющего поры. Для образца, насыщенного касторовым маслом, при давлении 400 МПа этот рост составляет 15-18%, а изменение давления в том же диапазоне у водонасыщенных образцов, увеличивает теплопроводность всего на 8-10%.

Для выяснения причин, вызывающих нелинейный рост  $\lambda_{3\phi}$ , нами была измерена теплопроводность при повышении и спуске давления, что подтвердило отсутствие гистерезиса. Такой ход кривой можно объяснить возникновением дополнительных процессов рассеяния тепловых волн в горных породах, как в веществе с неупорядоченной структурой.

В данной работе на этих же образцах рассматривается вклад переноса тепла излучением при измерении теплопроводности при различных температурах с учётом отражения и ослабления теплового излучения.

В условиях отсутствия конвекции в низкопористых образцах (пористость менее 10%) тепловой поток Q, проходящий через образец, формируется двумя механизмами Q<sub>фон</sub> – кондуктивным (фононным) переносом и Q<sub>изл</sub> – тепловым излучением:

$$Q = Q_{\phi o \mu} + Q_{изл}$$
$$Q_{изл}(x) = \{Q_{изл}(x=0)(1-\dot{\alpha})\}\exp(-kx),$$

где  $Q_{изл}(x=0)$  – поток излучения от поверхности 1 с температурой  $T_1$ ;  $\dot{\alpha}$  – интегральный (осреднённый по исследуемому диапазону температур) коэффициент отражения образцом теплового излучения от поверхности образца; k – интегральный коэффициент ослабления теплового излучения (поглощения), проходящего через образец толщиной x в исследуемом спектральном диапазоне (размерность 1/м или 1/см).



Рис. 2. Схема измерительной ячейки экспериментальной установки: 1 и 2 – изотермические плоскости измерительной ячейки, 3 – исследуемый образец толщиной *х*.

Коэффициент ослабления (поглощения) излучения k связан с толщиной образца x и его безразмерной «оптической толщиной»  $\tau$  соотношением [9]

$$\tau = kx.$$

Если при проведении измерений обеспечиваются условия  $\Delta T \ll T_1$ ,  $T_2$ , где  $\Delta T = T_1 - T_2$ , и  $\tau = kx$ , то исходную нелинейную задачу, где интенсивность теплового излучения зависит от лтемпературы в четвёртой степени (закон Стефана-Больцмана), можно линеаризовать [9,10] и получить приближённое выражение для лучистой составляющей коэффициента теплопроводности в виде

$$λ_{\rm H3JI} = 16/3 n^2 \sigma T^3 Y(ε, τ), (2)$$

где: n - коэффициент преломления;  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>К<sup>4</sup>) - постоянная Стефана-Больцмана; Т -абсолютная температура; Y - комплексный параметр, учитывающий ослабление излучения в объёме образца и на границах;  $\varepsilon$  – степень черноты поверхностей измерительной ячейки экспериментальной установки, между которыми помещается исследуемый образец (0.9<  $\varepsilon$ <1.0).

Если  $n \cong 1$ , а оптическая толщина слоя  $1 < \tau < 10$ , то для оценки лучистой составляющей коэффициента теплопроводности в «сером» спектральном приближении можно воспользоваться упрощённой формулой [11]

$$\lambda_{\text{изл}} = 0.3/k(T/100)^3.$$

Интенсивность лучистого потока Q<sub>изл</sub> при прохождении через образец толщиной *х* изменяется по закону Бугера [9]

$$Q_{_{H3Л}}(x) = Q_{_{H3Л}}(x=0)\exp(-kx).$$

И тогда интегральный коэффициент ослабления излучения

$$k = (1/x) ln \{ Q_{\text{изл}}(x) / Q_{\text{изл}}(x=0) \}.$$

Исследование оптических характеристик – коэффициента отражения  $\dot{\sigma}$  и ослабления *k* теплового излучения, проводились на образцах песчаника толщиной 6, 4 и 2 мм.

Измерения проведены в лаборатории кафедры оптоинформационных технологий и

материалов НИУ ИТМО на экспериментальных установках - спектрофотометрах *Perkin Elmer Lambda 900* (в диапазоне длин волн 0.3-0.7 мкм видимой части спектра) и *Bruker Tensor 27* в ближнем (до 2 мкм) и дальнем (2-10 мкм) инфракрасном диапазоне. Относительная погрешность оптических измерений не превышает 0.2-0.3 %.

Предварительные эксперименты на образцах толщиной 6 мм и 4 мм показали, что исследуемые образцы горных пород представляют собой заведомо «оптически толстые слои» [9,10] и не пропускают регистрируемого на приборах излучения ни в видимом (зеленый лазер), ни в инфракрасном диапазонах. Их «оптическая толщина»  $\tau$  предположительно находилась в пределах

$$10 < \tau = k \cdot x < 20$$
.

Стало ясно, что для измерения оптических характеристик таких «оптически толстых» образцов следует:

– очистить поверхность, контактирующую с изотермическими плоскостями прибора, от следов графитового порошка, который обычно используется для снижения погрешности измерений теплопроводности, обусловленной контактным термическим сопротивлением между образцом и изотермическими металлическими поверхностями измерительной ячейки, и мог внести существенное ослабление теплового излучения;

 существенно уменьшить толщину исследуемых образцов, последовательно шлифуя их до толщины 2 мм, 1.3 мм, 0.93 мм;

– полировать контактную поверхность образцов, что позволяет снизить рассеяние теплового излучения по направлению нормали.

Зарегистрировать тепловое излучение, проходящее через образец, удалось после уменьшения толщины образцов мелкозернистого песчаника до 0.93 мм.

На полированном образце толщиной *x*=0.93 мм отношение интенсивности падающего и прошедшего потоков находилось в диапазоне

$$Q_{\mu_{3\pi}}(x) / Q_{\mu_{3\pi}}(x=0) \approx 0.018 - 0.020$$
,

что соответствует интегральному коэффициенту ослабления (поглощения) теплового излучения 4200 < k < 4300.

Используя рекомендуемое в литературе расчётное соотношение (2), оценим вклад  $\lambda_{изл}$  теплового излучения, проникающего через образец мелкозернистого низкопористого песчаника (толщиной 0.93 мм), в теплопроводность таких же образцов, экспериментально исследованных в работе [12].

По формуле (2) для n = 1.5, k = 100, T = 523 К получаем  $\lambda_{_{\rm H3Л}} \approx 0.023$  Вт/(мК), в то время как измеренные значения теплопроводности образцов находятся в диапазоне от 2.3 Вт/(мК) у песчаника, 2.7 Вт/(мК) у алевролита и 3.1 Вт/(мК) у доломита. Для T = 300 К  $\lambda_{_{\rm H3Л}} \approx 0.0044$  Вт/(мК), тогда как измеренные значения составляют 1.9 Вт/(мК) у алевролита, 2.7 Вт/(мК) у песчаника и 3.1 Вт/(мК) у доломита [12].

Ниже на рисунках представлены результаты измерений спектральных коэффициентов отражения  $\dot{\alpha}$  (рис.3) и ослабления (поглощения) k (рис.4) теплового излучения в

ультрафиолетовой, видимой части спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне.



Рис.3. Спектр отражения излучения



Рис.4. Спектр ослабления (поглощения) излучения: 1 – ультрафиолетовый диапазон, 2 – видимый диапазон, 3 и 4 – «ближний» и «дальний» инфракрасный диапазоны

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать выводы. Даже в тонких образцах толщиной около 1 мм перенос тепла излучением в низкопористых и мелкозернистых образцах в диапазоне температур 300–600К составляет около 1% по отношению к теплопроводности исследуемых образцов.

Если торцевые поверхности образцов не будут покрыты графитовым порошком, то при обработке результатов измерений следует учитывать отражение теплового излучения, которое может дополнительно снизить величину теплового потока, поступающего в образец за счёт излучения ещё на 1-2 %.

Перенос тепла излучением при более высоких температурах может дать более значительный вклад на тонких (1мм и менее) образцах с высокой пористостью и большей оптической прозрачностью в инфракрасном диапазоне. Тогда для корректной оценки вклада проникающего теплового излучения в измеренные значения коэффициентов теплопроводности потребуется измерение их оптических характеристик – коэффициентов ослабления (поглощения) теплового излучения.

При исследовании образцов с толщиной более 3 мм вклад лучистого переноса в измеренные значения теплопроводности скорее всего останется пренебрежимо малым и не превысит долей процента.

#### Список литературы

1. Euchen A., Vortage unber die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat. Berlin, 1914.

2. *Klemens P.G.* // Solid State Physics. Adv.Res.Appl. V.7. Chpt.1.Eds.F.Seitz. // *Turnbull D.* N.Y: Acad. Press. 1958. P.1-98.

3. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: И.Л., 1962. 1124 с.

4. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.М.: И.Л., 1956. 324 с.

5. Петров А.В., Стильбанс Л.С. Проявление аморфных свойств в теплопроводности некоторых полупроводниковых кристаллов. Тр.VI Межд. конф. По аморфным и жидким полупроводникам. Л.1975. С.122-126.

6. Воларович М.П., Баюк Е.И., Левыкин А.И., Томашевская И.С. Физико-механические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М: Наука. 1974. 223 с.

7. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Изд Лен. Наука.1972. 157 с.

8. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. 1973.Т.5. В.5. С.1512-1515.

9. Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением. Л: Энергия, 1971. 290 с.

10. Poltz H. Die Warmeleitfahigkeit von Flussigkeiten III. International Journal Heat and Mass transfer. Bd. 8. 1965. N4. P. 609-620.

11. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

12. Рамазанова Э.Н. Теплопроводность горных пород при высоких давлениях, температурах и флюидонасыщении. Автореф. канд. дисс., СПб, НИУ ИТМО. 2011. 21 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ДИФФУЗИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТВЁРДОФАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

#### Ю.П. Заричняк, К.И. Примаков

#### СПб НИУ ИТМО

#### zarich4@gmail.com

Получение композиционных материалов с заданными свойствами – крайне важный аспект в современном машиностроения и ВПК. Значительная доля новых материалов разрабатываемых для эксплуатации в экстремальных условиях высоких температур и давлений создаётся технологиями порошковой металлургии – прессованием и спекание порошков и их смесей, когда начальные свойства композитов могут существенно ( на десятки и сотни процентов !!) изменяться в процессе изготовления или эксплуатации. Чисто экспериментальное изучение их свойств требует значительных затрат средств и времени на изготовление образцов, проведение экспериментов и обработку результатов измерений. .

**Цель работы** –создание методики и разработка программного обеспечения позволяющих прогнозировать динамику изменения эффективных характеристик (теплопроводности и электропроводности композитов с диффузионным взаимодействием компонентов в процессе технологического изотермического отжига или длительной эксплуатации при высоких температурах.

**Метод решения. На первом этапе** с использованием моделей и методик расчёта разработанных в Институте проблем материаловедения НАН Украины решается задача расчёта полей концентрации компонентов в толще диффузионного слоя изменяющихся в процессе изотермического отжига или эксплуатации композита. .

На втором этапе рассчитываются сначала локальные значения теплопроводности твёрдых растворов переменной концентрации в каждой точке слоя диффузионного взаимодействия, а затем интегральная ( осреднённая по толщине ) теплопроводность диффузионного слоя. Диффузионный слой считается третьим квази-компонентом в трёхкомпонентном композите – состоящем из незатронутых диффузией участков исходных компонентов 1 и 2 и диффузионного слоя 3 с его интегральными характеристиками.

На третьем этапе определяется динамика изменения эффективной теплопроводности квази-трёхкомпонентного композита . . Алгоритмы расчета реализованы в современном математическом прикладном пакете программ MathLab. Проведены контрольные расчеты, определены границы применимости и погрешности методики.

### МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ФРЕОНОВ

#### Е.В. Рытова<sup>1</sup>, Б.А. Арутюнов<sup>1</sup>, А.Б. Арутюнов<sup>2</sup>

#### 1 - МИТХТ им. В.М.Ломоносова 2 - Гильдия

#### erytova@gmail.com

Аннотация: получены обобщенные зависимости поверхностного натяжения фреонов, построенных на базе принципа минимума свободной энергии фазового перехода жидкость-пар.

В работе [1] показано, что при проведении процесса фазового перехода жидкость-пар существует температура T<sub>m</sub>, при которой свободная энергия перехода имеет абсолютно минимальное значение. Этот результат позволил авторам выбрать разности термодинамических свойств на линиях насыщения в качестве масштабов приведения. Тогда обобщенное уравнение можно представить в виде:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f \left( \frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right) \tag{1}$$

где  $\Delta \chi$  - разность термодинамических свойств веществ на линиях насыщения ( $\Delta U$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta s$ ,  $\sigma$ ) при температуре T;

 $\Delta \rho\,$  - разность плотностей вещества на линиях насыщения при температуре T;

индекс *m* означает, что  $\Delta \chi$  определена при температуре T<sub>m</sub>.

Кроме того, установлено, что существует простая связь между T<sub>m</sub> и T<sub>k</sub>, имеющая связь вида:

$$T_m = 0.76 \cdot T_k \tag{2}$$

Расхождение значений T<sub>m</sub>, определенных экспериментально и по формуле (2), составляет около 2%.

При построении обобщенных зависимостей в приведенной форме поверхностного натяжения уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \tag{3}$$

Использование соотношения между  $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m}$  и  $\frac{1-\tau}{1-\tau_m}$  позволяет искомую функцию  $\frac{\sigma}{\sigma_m}$ 

представить в виде:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right) \tag{4}$$

Обработка экспериментальных данных в виде (4) показала хорошую сходимость. Результаты обработки позволили получить аппроксимирующую формулу для фреонов в виде:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = f \left( \frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right)^n \tag{5}$$

Оказалось, что показатель степени *n* зависит от температуры:

- для области T < T<sub>m</sub>

$$n = 1,24 + 0,015 \frac{\mathrm{T} - \mathrm{T}_m}{\mathrm{T}_k} \tag{6}$$

-для T > T<sub>m</sub>

$$n = 0,38 + 0,3\frac{\mathrm{T} - \mathrm{T}_{m}}{\mathrm{T}_{k}} \quad .$$
<sup>(7)</sup>

## СТАТУС-КВО ДИНАМИКИ СВОБОДНО-КОНВЕКТИВНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

### О.П. Кректунов<sup>1</sup>, В.В. Данин<sup>2</sup>

### 1 - ОАО"АЭП", Санкт-Петербург, Россия 2 - Институт холода и биотехнологий НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

#### max\_iar@gunipt.spb.ru

Свободно-конвективное нагревание или охлаждение вертикальных поверхностей играет важную роль во многих природных явлениях и технологических процессах. Динамика исследований свободно-конвективных течений, проведенных в данной работе показывает, что эта область является существенно менее изученной, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане по сравнению с вынужденноконвективными течениями. Накопленный к настоящему времени опыт численного моделирования пристенных свободно-кон-вективных течений базируется на привлечении разработанных для задач вынужденной конвекции алгебраических и дифференциальных моделей турбулентной вязкости, применяемых в пакетах программ типа ANSYS, Fluent и аналогиях Рейнольдса между переносом импульса и теплоты. Многочисленные данные указывают на первичную и определяющую роль в свободноконвективных турбулентных потоках именно тепловых факторов, т.е. для свободноконвективных турбулентных течений целесообразно отказаться от аналогии Рейнольдса, которая широко используется в программных продуктах типа ANSYS, исследований Fluent. Причины отставания уровня свободно-конвективных турбулентных течений от исследований вынужденных течений связаны не только с особенностями данного течения (сравнительно небольшой уровень средних скоростей и большая интенсивность пульсационного движения). Трудности возникают при реализации экспериментальных установок, способных обеспечить высокостабильный свободно-кон-вективный поток в течение достаточно больших промежутков времени. В мире насчитывается не более пяти крупномасштабных установок (Япония, Франция, США, Россия), способных генерировать турбулентное течение при значениях числа Грасгофа порядка 10<sup>11</sup>, в том числе единственная в России установка, на которой проведены исследования вертикальной пластины (4,95 м) и реализованы все три режима течения: ламинарный, переходный и развитый турбулентный, вплоть до значения числа Грасгофа: 5×10<sup>11</sup> (Чумаков Ю.С.). В литературе для расчета локальной средней теплоотдачи при свободно-конвективном течении воздуха около И вертикальных поверхностей для турбулентного режима существуют зависимости вида  $Nu = c Ra^n$ , где показатель n по данным различным источников отличается до полутора раз. Дан анализ значительных разбросов в коэффициентах, обусловленных, по мнению авторов, недостаточным учетом влияния радиационной составляющей теплообмена. Авторами отмечено крайне незначительный объем экспериментальных данных по исследованию теплообмена при свободно-конвективном течении воздуха около вертикальных поверхностей. Обсуждается алгоритм и практическая реализация экспериментов на созданной авторами установке.

## ЗОНДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### С.О. Васильев, Д.О. Васильев

# ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия

#### buildcar@mail.ru

Физические свойства полимеров в разных состояниях не только предопределяют конкретные возможности их рациональных применений, но и определяют выбор методов исследования, так как всегда существуют более или менее сложные, прямые или непрямые корреляции между структурой и всеми физическими свойствами.

Полимеры плавятся в интервалах значений температуры  $\Delta T_{nn}$ , достигающем иногда десятков градусов. Величина  $\Delta T_{nn}$  зависит от условий кристаллизации полимера, режима отжига, длины молекул, полидисперстности, условий измерения.

Известно, что плавление кристалло-аморфных полимеров всегда "растянуто" по оси температуры и напоминает переход второго рода, но это настоящий переход первого рода, так как на него затрачивается теплота плавления, он проявляет выраженный гистерезис (кристаллизация происходит существенно ниже температуры плавления) и отвечает другим признакам перехода первого рода.

В данной работе рассматриваются зондовый метод и измерительная система, реализующие определение значений температуры плавления и кристаллизации кристалло-аморфных полимеров.

Измерительная система (ИС) состоит из персонального компьютера (ПК), встраиваемой в компьютер измерительно-управляющей платы, сменных измерительных зондов (ИЗ), регулируемого блока питания (БП).

При измерениях ИЗ устанавливают контактной стороной на поверхность исследуемого изделия. Зонд обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемое изделие, фиксирование температуры в заданных точках контроля термоэлектрическими преобразователями.

Разработанный метод контроля основан на регистрации первой производной по времени от основной величины — температуры в нескольких точках контроля исследуемого полимерного тела в динамических режимах при нагреве и остывании.

Регистрация первой производной по времени от температуры, выражающей скорость изменения этой величины на кривой температурной зависимости, реализовано измерительной системой с измерительными зондами, снабженными: а) круглым плоским нагревателем постоянной мощности в виде тонкого диска, б) круглым плоским нагревателем, обеспечивающим программным путем постоянную скорость нагрева в локальной области исследуемого изделия.

Таким образом удалось повысить чувствительность измерений и получить запись в "спектральной форме", в тех температурно-временных областях, где обнаруживаются различия в значениях "структурочувствительных" свойств (в областях, в которых возможны структурные переходы, сопровождающиеся тепловыми эффектами).

Представлены примеры реализации метода на изделиях из полиэтилена низкой плотности и полиамида.

## ОБ ОПЫТЕ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

#### В.В. Данин

Институт холода и биотехнологий НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

#### max\_iar@gunipt.spb.ru

В процессе проведения экспериментальных исследования важной задачей является наличие современных контрольно-измерительных комплексов (КИК). Автором описан удобный в использовании контрольно-измерительный комплекс, созданный для опроса, спора и обработки сигналов от измерительных устройств (датчики температуры, давления и т. д.).

Комплекс также включает:

- программное обеспечение, которое производит опрос аппаратной части и в дальнейшем передает ее на персональный компьютер;

- программное обеспечение для архивации полученных данных в режиме реального времени, обработку и возможность удобной работы с полученными данными;

Наиболее важными критериями в процессе выбора элементов КИК являлись следующие факторы:

- универсальность приборов (возможность подключения различных датчиков);

- наличие в свободном доступе программного обеспечения для КИК (лучше бесплатного);

- стоимость оборудования.

Рассматриваемый измерительный комплекс для измерения физических параметров был реализован в экспериментальном стенде для изучения воздушных потоков вдоль цилиндрических поверхностей. Для измерения полей температур и скоростей использовалось 5 модулей ввода аналоговых сигналов. Полученные данные в процессе опроса модулей ввода архивировались для дальнейшей обработки на SCADA-систему (supervisory control and data acquisition - диспетчерское управление и сбор данных).

## НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА

#### А.В. Карташев<sup>1</sup>, В.С. Бондарев<sup>2</sup>

# 1 - ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СОРАН, Красноярск, Россия 2 - СФУ, Красноярск, Россия

#### akartashev@yandex.ru

В настоящее время существует значительное разнообразие методов и установок, предназначенных для измерения теплоемкости твердых тел: 1) классический способ с контролем изменения температуры в адиабатных условиях; 2) дифференциальная калориметрия с использованием эталонных образцов; 3) на основе релаксационного поведения температуры образца при импульсных нагревах, как это реализовано в установке как PPMS (Quantum Designing). Основной недостаток классического метода это необходимость большой массы образца (>1000 мг) и длительные времена эксперимента. Дифференциальная калориметрия часто не обеспечивает необходимой точности, а характерные для этого метода большие скорости изменения температуры обеспечивают лишь грубое приближение к равновесным условиям внутри образца. Метод, основанный на релаксационной зависимости температуры, требует, чтобы в пределах изменения температуры теплоемкость являлась константой, что затрудняет исследования в области фазовых переходов.

В тоже время поиск новых материалов предполагает на первом этапе приготовление незначительных количеств веществ и на это же ориентируются экспресс – методы исследований. Более того, нередко необходимо исследовать область температур, включающую фазовые превращения, и это приводит к большим проблемам при использовании дифференциальной или релаксационной калориметрий.

Таким образом, очень часто единственно эффективной и надежной методикой остается попрежнему классический способ на основе адиабатического калориметра.

В работе предлагается конструкция, состоящая из несъемной ячейки, постоянно размещенной в «следящем» экране, с расположенным на нем, платиновым термометром. Для исключения теплообмена по проводам используется активный тепловой экран – «кольцо», и вся система находится внутри еще одного активного термостатирующего экрана. Использование несъемной ячейки с вмонтированными в нее термопарами и нагревателем, позволяет определить в качестве "константы" температурную зависимость теплоемкости всей конструкции. При этом значительно упростилось и сократилось время монтирования образца.

Разработана программа позволяющая: 1) автоматизировать процесс получения данных, преобразовывая их в цифровую форму с использованием прецизионного 24-разрядного АЦП; 2) автоматизировать эксперимент на основе метода дискретных нагревов; 3) проводить автоматическую коррекцию теплоемкости, измеренной методом непрерывных нагревов, путем учета данных о параметрах температурного хода; 4) активно применять алгоритмы цифровой обработки данных; 5) наглядно отображать и масштабировать на мониторе результаты текущего эксперимента.

Благодаря реализованным возможностям появилась единая методика выполнения опыта, содержащая в себе стандартные методы дискретных и непрерывных нагревов, как частные случаи при задании параметров эксперимента.

Отклонения данных измерений теплоемкости образца сплава ВТ-6 (349.6 мг) в интервале 80 – 370 К от табличных значений не превышали 1 %. Продемонстрирована удовлетворительная применимость предлагаемой методики для исследования фазовых переходов разной степени удаленности от трикритической точки в твердых телах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (4828.2012.2), РФФИ (12-02-31253 мол\_а).

## МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

#### Е.В. Пудовкина

ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

#### teplotehnika@nnn.tstu.ru

аВ случае неразрушающего контроля (НК) объектов активными тепловыми методами теплофизических свойств (ТФС) проявляются через температурный отклик исследуемого образца на тепловое воздействие, которому подвергается образец (или изделие) в специально организованном эксперименте. Аналитические методы дают возможность получать решения тепловых задач в виде математических выражений для температуры как функции пространственных координат и времени [1-2].

Метод определения толщины защитных покрытий основан на физической модели, представленной на рис. 1.

Тепловое воздействие на исследуемое тело с равномерным начальным температурным распределением осуществляется с помощью нагревателя постоянной мощности, выполненного виле тонкого лиска В радиусом *R*, встроенного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Исследуемое тело состоит из двух слоев: первый низкотеплопроводный; второй высокотеплопроводный. Толщина первого слоя – *h*<sub>1</sub>. Температура в точке контроля измеряется с помощью термопары (ТП).



Рис. 1. Измерительная схема

Математическая модель теплопереноса от плоского круглого источника тепла постоянной мощности для данного двухслойной системы получена в результате решения краевой задачи теплопроводности:

$$T_1(0,\tau) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon_2} + \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1},\tag{1}$$

где выражение (1) представляет собой линейную зависимость вида:

$$T(0,\tau) = b_1 \sqrt{\tau} + b_0, \qquad (2)$$

где  $b_1 = \frac{2q}{\sqrt{\pi}\epsilon_2}$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  – значения тепловой активности материалов покрытия и

металлической подложки.

Объект исследования – двухслойное тело, первый слой которого низкотеплопроводный, а второй – высокотеплопроводный, т.е.  $\lambda_1 <<\lambda_2$ , тогда  $\varepsilon_1 <<\varepsilon_2$ . Следовательно,

$$b_0 = \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \cdot \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} \approx \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} \cdot \mathbf{M} \ h_1 = \frac{\lambda_1 \cdot b_0}{q} \ . \tag{3, 4}$$

Из выражения (4) можно определить толщину первого слоя  $h_1$ . Если известна толщина покрытия  $h_1$ , то можно определить ТФС или выявить наличие дефекта покрытия по температурному отклику.

## ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭДС ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ПРИНЦИПЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

#### С.В. Новиков, А.Т. Бурков

Физико-Технический институт им.А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

#### S.Novikov@mail.ioffe.ru

#### 1. Введение

В статье обсуждаются принципы измерения электрического сопротивления и термоэдс и их практическая реализация. Подробно описана экспериментальная установка для измерения этих свойств в широком диапазоне температур от 100 К до 2000 К. Установка позволяет проводить одновременные измерения термоэдс и электрического сопротивления объемных образцов или тонких пленок в зависимости от температуры. Оригинальная система контактов термопар, потенциальных зондов и токоподводов с образцом обеспечивает надежные и точные измерения свойств и не требует специальной подготовки образца для обеспечения контактов с электродами. Описанная установка широко используется для изучения свойств термоэлектрических материалов. Одной из распространенных проблем является необходимость выполнять измерения на обладаюших при высокой температуре повышенной образцах. химической активностью. Именно поэтому необходимо производить всевозможные измерения на одном и том же образце, одновременно и в одинаковых экспериментальных условиях, для повышения надежности получаемых данных об исследуемом материале. Поскольку использоваться как в качестве низкотемпературных термоэлектрики могут холодильных, так и высокотемпературных генераторных материалов, необходимо иметь оборудование, позволяющее производить измерения в широком диапазоне температур.

Применение материалов для термоэлектрического преобразования невозможно без оценки их эффективности. Под термоэлектрической эффективностью понимают значение безразмерного параметра ZT определяемого из экспериментальных измерений термоэдс (α), электропроводности (ρ) и теплопроводности (к). КПД

термоэлектрического преобразования пропорционален параметру  $ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa}$ , который

является главным критерием оценки качества и возможности применения термоэлектрического материала в заданном интервале температур.

#### 2. Измерение удельного сопротивления

Несмотря на кажущуюся простоту измерения сопротивления, все таки возникают определенные трудности при измерении этого параметра в широком диапазоне температур. Как известно удельное сопротивление определено как  $\vec{E} = \rho \cdot \vec{j}$  или  $\rho = \frac{E}{j}$ , где  $\rho$  - удельное сопротивление, определяемое свойством материала и его

температурой, *j*- плотность тока, Е - электрическое поле внутри образца. Определение параметров Е и *j* происходит косвенным образом. Если образец однородный и растекание тока по образцу равномерное, в этом случае электрическое поле будет

постоянным в образце и может быть определено как 
$$E = \frac{V}{l}$$
, а плотность тока  $j = \frac{I}{A}$ .

Здесь V- разность потенциалов между двумя точками на поверхности образца на расстоянии l друг от друга, I - ток проходящий через образец с поперечным сечением

А. Из этого следует, что удельное сопротивление можно определить как  $\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot I}$ .

Как правило, во время электрических измерений выделяется тепло, а значит присутствует градиент температуры, который может вызвать неточность измерения сопротивления. Образец будет разогреваться за счет джоулевого тепла или будет возникать градиент за счет термоэлектрических эффектов. Особенно это становиться существенно когда исследуются "хорошие" термоэлектрические материалы в которых эти эффекты значительны. Поскольку выделение джоулевого тепла пропорционально квадрату плотности тока  $q_j = E \cdot j = \rho \cdot j^2$ , необходимо, чтобы плотность тока через образец была минимальна.

Ооразец оыла минимальна. В классической установке лля и

В классической установке для измерения удельного сопротивления в качестве образцов обычно используются тонкие длинные однородные провода, помещенные в изолирующую среду с высокой теплопроводностью. Такая среда будет эффективно отводить джоулево тепло от проводов, минимизируя его перегрев. Также ток через образцы имеет низкую плотность, для уменьшения градиента температуры. Для точного измерения падения напряжения на образце, необходимо чтобы измеряемое напряжение V было достаточно большим. Этого добиваются за счет увеличения расстояния между потенциальными зондами *l*.

Однако классическая установка для измерения удельного сопротивления имеет ряд недостатков. Во-первых такая установка неудобна для измерения в широком интервале температур, когда образец должен быть помещен в криостат (для низкотемпературных измерений) или в вакуумированную камеру (для высокотемпературных измерений). Вторая проблема заключается в том, что из термоэлектрических материалов практически невозможно сделать однородные провода. В настоящее время большинство исследуемых образцов представляют собой прямоугольные пластинки или тонкие пленки. Именно поэтому классический дизайн установки не подходит для современных исследований. Надо отметить, что точность измерения на таких образцах будет ниже чем, на классических. Принципиальная схема установки для измерения удельного электрического сопротивления показана на рис.1. Образец помещенный в специальный держатель должен быть электрически изолирован от него, но в то же время иметь хороший термический контакт с окружающей средой. Окружающая среда должна иметь высокую теплопроводность и теплоемкость для эффективного отвода выделяющегося тепла и для поддержания стабильной температуры. Для измерения температурных зависимостей, термодатчики прикрепляют или к самому образцу или к его держателю. Тоководы размещают так, чтобы обеспечить равномерность токовых линий в образце, а потенциальные зонды размещают вдоль токовых линий. Однако, на практике часто используют точечные контакты, поэтому добиться равномерного распределения тока в образце оказывается проблематично, что ведет к ошибкам в определении удельного сопротивления.



Рис.1. Установка для измерения удельного сопротивления.

Измеренная разность потенциалов на образце будет всегда содержать паразитную ошибку V<sub>0</sub>, связанную с электромагнитными наводками или с возникающей термоэдс (из-за градиента в образце)  $V = V_1 + V_0 = \rho \cdot j + V_0$ .

Ошибка связанная с электромагнитной наводкой имеет случайный характер и может быть минимизирована за счет экранирования, применения специальной измерительной низкошумовой аппаратуры и усреднением полученных значения. Паразитное напряжение связанное с вкладом термоэдс может быть частично устранено дополнительными измерениями без тока, измерениями с различными амплитудами тока или измерениями с обратным током. Вычитая значение напряжения с током и без него  $V^0 = V_0$ , получаем искомое  $V_1 = \rho \cdot j$ . Измерения на переменном токе вместо постоянного, также позволяет исключить паразитные напряжения на образцах.

Проблема с паразитными сигналами особенно стоит остро В случае с термоэлектрическими материалами обладающими большим значением термоэдс α и коэффициента Пельте  $\pi = \alpha \cdot \Delta T$ . Контакт между токоподводом и образцом неоднородный, поэтому при прохождении тока через него будет выделяться или поглощаться тепло, что приведет к появлению градиента температуры вдоль образца. Паразитное напряжение связано с градиентом температуры через соотношение  $V_P = \alpha \cdot \Delta T = \alpha \nabla T l$ . Тепловой поток благодаря эффекту Пельтье через образец (при условии отсутствия теплового контакта образца и окружающей среды)  $q_P = \pi \cdot j \cdot A$ компенсируется тепловым потоком, направленным в противоположную сторону, за счет теплопроводности  $q = \lambda \cdot \nabla T \cdot A$  так, что  $q_p = q$ . Используя это равенство можно

найти градиент температуры 
$$\nabla T = \frac{\pi y}{\lambda}$$
.

Если рассмотреть отношение искомой разности потенциалов и паразитной связанной с термоэлектрическим эффектом

$$\frac{V_1}{V_P} = \frac{\rho j l \lambda}{\pi j l \alpha} = \frac{\rho \lambda}{T \alpha^2} = \frac{1}{ZT}$$
(1)

можно увидеть, что занчения  $V_1$  и  $V_P$  будут одного порядка (для хороших термоэлектриков параметр ZT~1). Это означает, что вклад термоэлектрической составляющей  $V_P$  нельзя исключить просто вычитая значения напряжения при двух различных амплитудах тока. Для того, чтобы уменьшить вклад термоэлектрической составляющей в измерениях удельного сопротивления необходимо, чтобы образец и особенно место контакта образца с токоподводами имели хороший тепловой контакт с окружающей средой. Благодаря конечной теплоемкости образца и держателя, сигнал связанный с эффектом Пельтье относительно слабая функция от времени, поэтому измерения на переменном токе менее чувствительны к такому роду ошибок. Чтобы уменьшить эту ошибку при измерениях на постоянном токе следует измерять напряжение на образце как можно быстрее после включения или отключения тока. Анализ влияния эффекта Пельтье на измерения удельного сопротивления приводятся в литературе [1].

#### 3. Измерение термоэдс

#### 3.1. Принципы измерения термоэдс

На практике в основном применяют два метода измерения термоэдс 1) интегральный метод, 2) дифференциальный метод.

Интегральный метод - самый простой и включает в себя измерения напряжения  $\Delta V$  создаваемое термопарой состоящей из образца и электрода сравнения рис.2.а.



Рис.2.а. Схема интегрального метода измерения термоэдс, б. схема установки для измерения термоэдс дифференциальным методом.

Температура горячего спая термопары может быть измерена если третий провод с известным значением термоэдс будет подключен к тому же спаю. Разность потенциалов между точками 1 и 2, имеющим одинаковую температуру T<sub>a</sub>, можно записать

$$\Delta V = -\int_{1}^{2} E dl = -\int_{1}^{2} \alpha \nabla T dl$$
или  
$$\Delta V = -\left(\int_{T_a}^{T_0} \alpha_{Cu} dT + \int_{T_0}^{T} \alpha_{x} dT + \int_{T}^{T_0} \alpha_{ref} dT + \int_{T_0}^{T_a} \alpha_{Cu} dT\right) = -\int_{T_0}^{T} (\alpha_x - \alpha_{ref}) dT,$$

где  $T_0$  температура холодных спаев термопары, обычно близкая к  $T_a$ , и равная  $T_0=273.15$  K.

Численное дифференцирование измеряемой зависимости  $\Delta V(T)$  дает относительную термоэдс термопары состоящей из образца и электрода сравнения:

$$\frac{d\Delta V}{dT} = -(\alpha_x - \alpha_{ref})_T.$$

Зная α<sub>ref</sub>, термоэдс образца можно найти

$$\alpha_{x}(T) = -\left(\frac{d\Delta V}{dT}\right) + \alpha_{ref}(T) \,.$$

Главной проблемой в этом методе и причиной его редкого применения, является то, что очень сложно получать образцы в виде проводов.

Дифференциальный метод для измерения термоэдс показан на рис.2.6. В этом методе разность температур между двумя точками образца и разность потенциала между ними измеряется в момент отсутствия тока через образец. Таким образом электрическое поле в образце будет равно  $E = \alpha \Delta T$ . Важным условием в этом методе является то, что сам образец и термопарные провода должны быть однородными так, что термоэдс являлась

бы функцией только от температуры и не зависела от длины образца или проводов. Если эти условия выполнены, можно записать для  $\Delta V$ 

$$\Delta V = -\left(\int_{T_a}^{T_0} \alpha_{Cu} dT + \int_{T_0}^{T_1} \alpha_{ref}^1 dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_x dT + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_{ref}^2 dT + \int_{T_0}^{T_a} \alpha_{Cu} dT\right)$$
(2)

Для однородного электрода сравнения  $\alpha_{ref}^1 = \alpha_{ref}^2 = \alpha_{ref}$ ,

 $\int \frac{T_1}{T_0} \alpha_{ref}^1 dT + \int \frac{T_0}{T_2} \alpha_{ref}^2 dT = \int \frac{T_1}{T_2} \alpha_{ref} dT$ , тогда выражение (2) можно записать в следующем виде

$$\Delta V = -\int_{T_1}^{T_2} (\alpha_x - \alpha_{ref}) dT$$
. Из этого следует, что

$$\alpha_{x}(T_{av}) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + \alpha_{ref}(T_{av})$$
(3)

где  $\Delta T = T_2 - T_1, T_{av} = (T_2 + T_1)/2, \Delta V = -(\alpha_x - \alpha_{ref})\Delta T$ 

Эта формула справедлива когда термоэдс не имеет резких скачков в температурном интервале  $\Delta T$ . При высоких температурах это условие почти всегда выполняется, кроме тех областей, где происходят фазовые переходы. В этих интервалах температур термоэдс может меняться достаточно быстро и даже скачками.

Источниками ошибок при измерении термоэдс часто являются неоднородность термопарных проводов и электрода сравнения, они вызывают ошибки в измерении разности температур  $\Delta T$ . Для неоднородных проводов  $\alpha_{ref}^1 \neq \alpha_{ref}^2$ , поэтому выражение (3) измениться на

$$\alpha_{x}(T_{av}) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + \alpha_{ref}(T_{av}) + \frac{V_{0}}{\Delta T}, \qquad (4)$$

где,

$$V_{0} = \int_{T_{0}}^{T_{1}} \alpha_{ref}^{1} dT - \int_{T_{0}}^{T_{1}} \alpha_{ref}^{2} dT \approx (\alpha_{ref}^{1} - \alpha_{ref}^{2})(T_{1} - T_{0}).$$

Неточность измерения термоэдс  $\Delta \alpha = V_0 / \Delta T$  пропорционально  $1/\Delta T$  и при высоких температурах может быть уменьшено путем увеличения  $\Delta T$ . Однако это не всегда возможно при низких температурах, т.к. существуют два ограничения на  $\Delta T$ . 1)  $\Delta T \ll T$ , 2) Тепловой поток через образец ограничен теплоемкостью охлаждающей системы, которая обычно мала при низких температурах. Кроме этого метода существуют и другие позволяющие повысить точность измерений термоэдс. В основе этих методов лежит то, что  $\Delta T$  мала,  $\Delta V \propto \Delta T$ , в то время как  $V_0 \propto (T_{av} - T_0)$ , будет в первом приближении не зависеть от  $\Delta T$ . Поэтому измерения  $\Delta V$  как функции  $\Delta T$  при  $T_{av}$ =const, дает линейную зависимость  $\Delta V = -(\alpha_x - \alpha_{ref})\Delta T + V_0$ . Надо отметить, что этот метод сложен и используется только при низких температурах.

#### 3.2. Абсолютная термоэдс

Для того, чтобы получить абсолютное значение термоэдс образца  $\alpha_x$  в интересующей нас области температур, необходимо знать термоэдс материала  $\alpha_{ref}$  из которого изготовлен электрод в этом температурном интервале. Т.е. необходимо иметь набор данных абсолютной термоэдс для материалов термопар. Абсолютная термоэдс для основных материалов, применяющихся для изготовления термопар, выводится из измерений тепла выделяющегося в образце благодаря эффекту Томсона µ [2],

$$\alpha(T) = \int_{0}^{T} \frac{\mu_{T}}{t} dt$$

Современные значения абсолютной термоэдс были составлены Робертсом на основе результатов измерения коэффициента томсона для свинца от 7 до 600 К, меди от 300 до 873 К, платины и вольфрама от 900 до 1600 К [3-5]. Неточность этих измерений была оценена Робертсом как  $\pm 0,01$  мкВ/К при 300 К,  $\pm 0,02$  мкВ/К при 600 К,  $\pm 0,05$  мкВ/К при 900 К и  $\pm 0,2$  мкВ/К при 1600 К. Абсолютные значения термоэдс свинца, меди и платины представлены в таблице 1.

T (K)	α <sub>Pb</sub> (мкВ/К)	α <sub>Cu</sub> (мкВ/К)	α <sub>Pt</sub> (мкВ/К)
7.18	0	—	—
7.18	-0.2	—	—
10	-0.433	—	—
14	-0.707	—	—
18	-0.782	—	—
20	-0.779		3.298
30	-0.657		4.167
40	-0.575		5.139
50	-0.537	_	5.747
60	-0.527	_	6.052
70	-0.531		6.033
80	-0.544		5.77
90	-0.562		5.262
100	-0.583	1.19	4.582
120	-0.631		3.286
150		1.15	_
160	-0.734		0.86
200	-0.834	1.34	-1.184
250	-0.948		_
273	-1	1.79	-4.04
300	-1.05	1.94	-4.92
350	-1.16	2.22	-6.33
400	-1.28	2.5	-7.53
450	-1.41	2.78	-8.59
500	-1.56	3.07	-9.53
550	-1.73	3.35	-10.41
600		3.62	-11.22
650		3.89	-11.98
700		4.16	-12.71
750		4.43	-13.42
800		4.7	-14.14
900		5.23	-15.66
1000			-17.21
1100			-18.77
1200			-20.29
1300			-21.78
1400			-23.18

Таблица 1. Абсолютные значения термоэдс для Pb, Cu и Pt.

1500	_	 -24.49
1600		 -25.67

Значения термоэдс выше 1600 К не очень точны. Они были получены Кусаком и Кенделем [6] используя измерения Ландера теплоты Томсона [7] для некоторых металлов для температур до 2400 К. Неточность при температурах от 1700 до 2400 К оценивается как ±2 мкВ/К.

Как правило, в качестве электродов сравнения для измерений термоэдс используют чистую платину (70-1600 К) или медь (70-600К). В работе [8] был получен набор данных по термоэдс для меди и платины в интервале температур 25 – 1600 К. В температурном интервале 70 – 1500 К термоэдс платины может быть представлена в виде эмпирической зависимости

$$\alpha_{Pt}(T) = 0.186T \left| \exp\left(-\frac{T}{88}\right) - 0.0786 + \frac{0.43}{1 + \left(\frac{T}{84.3}\right)^4} \right| - 2.57$$
(5)

Абсолютную термоэдс меди в интервале 70-1000 К можно представить в виде функции

$$\alpha_{Cu}(T) = 0.041T \left| \exp\left(-\frac{T}{93}\right) + 0.123 - \frac{0.442}{1 + \left(\frac{T}{172.4}\right)^3} \right| + 0.804$$
(6)

Погрешность этой термоэлектрической шкалы составляет ±0,1 мкВ/К в интервале 70-900 К. При более высоких температурах эта погрешность доходит до ±0,5 мкВ/К при 1500 К [9]. Термоэдс в выражениях (5) и (6) выражена в мкВ/К, а температура в К.

#### 3.3 Калибровка термопар

Поскольку все современные измерения производятся с использованием компьютера, необходимо иметь калибровочные зависимости термопар в виде функции T = F(V),

такая функция может быть представлена  $T = \sum_{i=0}^{n} b_i (\sqrt{V+a})^i$ . Как известно, термоэдс

металлов в первом приближении пропорциональна температуре  $\alpha \approx kT$ , поэтому напряжение термопары V с относительной термоэдс  $\alpha$  на перепаде температур  $T_0 - T$  будет иметь вид

$$V = \int_{T_0}^T \alpha(t) dt \approx \int_{T_0}^T kt dt = \frac{1}{2} k (T^2 - T_0^2), \text{ тогда } T \propto \left(\frac{2}{k}\right)^{1/2} \sqrt{V + \frac{k}{2} T_0^2} .$$

Коэффициенты интерполяционного полинома для стандартных термопар представлены в таблице 2 [8].

Калибровочные полиномы могут быть использованы в следующих случаях: для Pt-Pt+13%Rh от 273 до 1873 K, для Pt-Pt+10%Rh от 233 до 1883 K, хромель-алюмель от 43 до 1543 K, медь-константан от 53 до 673 K. Калибровочные полиномы были получены аппроксимацией калибровочных таблиц рекомендованных Международной электротехнической комиссией. Расхождение значений полиномов от табличных значений ( $\delta$ T) менее чем: 0.1 K для термопар медь-константан и Pt-Pt+13%Rh, 0.15 K для термопары Pt-Pt+10%Rh и 1.5 K для термопары хромель-алюмель.

	Pt-Pt+13%Rh	Pt-Pt+10%Rh	хромель-алюмель	медь-константан
а	0.1676	0.2045	6.4	6.1
$b_0$	237.54	230.43	28.5	34.4
$b_1$	0	0	0	0

Таблица2. Коэффициенты для калибровочного полинома.

$b_2$	273.7	269.884	135.5	116.9675
$b_3$	-179.79	-162.308	-90.6	-73
$b_4$	85.454	65.836	33.363	29.65
$b_5$	-22.35955	-9.851	-6.6509	-7.502
$b_6$	2.9002	-1.207	0.7315	1.1488
$b_7$	-0.13503	0.524	-0.04125	-0.09712
$b_8$	-0.0015	-0.04238	0.00092	0.00347

Дополнительную ошибку в определении разницы температур  $\Delta T$  вдоль образца из-за расхождений  $\delta T$ , можно выразить как  $\delta \Delta T = d \delta T/dT$ . Она составляет  $\pm 1\%$  для термопары медь-константан и платиновых термопар,  $\pm 3\%$  для термопары хромель-алюмель.

4. Измерения удельного сопротивления и термоэдс в интервале 100-1300 К

Детальное описание установки для одновременного измерения термоэдс и удельного



сопротивления массивных образцов и тонких пластинок дается в [8]. На рис.3.а. показана принципиальная схема такой установки. Она состоит из двух коаксиальных стальных труб 15 и 16 смонтированных на высоковакуумном фланце 19. Блок градиентного нагревателя 11, пластины 8 и теплосброс лержатель 4 установлены на другой стороне внутренней трубы. Наружная труба 15 центрирована относительно внутренней трубы с помощью стальных дисков 14, смонтированных на внутреннюю трубу 16 с шагом около 50 мм. Держатель образца помещается между блоком градиентного нагревателя 11 и теплосбросом 4, оба изготовлены из молибдена, который теплопроводность имеет высокую при температурах. Образец высоких 5 прижимается к держателю 8 с помощью прижима 10 через пластину 9. Прижим 10 регулируется стальной пружиной 13. Падение образце напряжения на и температура измеряются с помощью термопар 6. Две тонкие керамические трубки 21 с диаметром 1 мм держат термопары 6 и токовые провода 7. Термопары и токовые провода прижимаются к образцу при помощи иридиевых пружин 22,

которые приварены к держателю 8. Тонкая пластинка из слюды 20 изолирует образец от держателя и прижимной пластины. Нагреватель 12 нужен для установления градиента вдоль образца.

Преимуществами данной установки являются удобство и простота монтажа образца, возможность измерять удельное сопротивление и термоэдс образцов разнообразной формы и размеров, а также возможность достаточно точно проводить измерения в широком интервале температур.

#### 5. Измерения удельного сопротивления и термоэдс в интервале 300-2000 К

На рис.3.б. изображена установка созданная специально для высокотемпературных измерений [10]. Устройство состоит из теплосброса 1, молибденовой трубы 2, образца 3, нижнего и верхнего держателя 4 и 5, молибденового стоппера 6, алундового изолирующего кольца 7, молибденового стержня 8, стального стержня 9, алундового кольца 10. Такая установка способна производить измерения параметров образца при очень высоких температурах, при которых большинство исследуемых материалов



нестабильны как электрически так и механически. Данная установка может измерения до производить 2300 K. Держатели образца в данном случае изготовлен из молибдена. Держатели и стержни изолированы от корпуса устройства керамическими кольцами. Температура измеряется двумя термопарами (W+5%Re и W+20%Re), которые или приварены или механически прижаты к образцу.

Рис.4. Установки для измерения удельного сопротивления и термоэдс в интервале а. 100 - 1300 К и б. в интервале 300 - 2000 К.

#### Литература

1. Nishida, I.A. 1994. Measurements of Electrical Properties. In CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M. Rowe, ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

2. Barnard, R.D. 1972. Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor & Francis, London.

- 3. Roberts, R.B., Philos. Mag., 91, 1977.
- 4. Roberts, R.B., Philos. Mag., 1125, 1981.
- 5. Roberts, R.B., Righini, F., and Compton, R.C., Philos. Mag., 1147, 1985.
- 6. Cusack, N. and Kendall, P., Proc. Phys. Soc., 898, 1958.
- 7. J. J. Lander, Phys. Rev., 479 (1948).

8. A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki, Measurement Science and Technology **12** 264 (2001).

9. A.T.Burkov, V.G.Dvunitkin, Sov. J. Pribory i Technika Experimenta N5 210 (1985).

10. R. Resel, E. Gratz, A.T.Burkov, T. Nakama, M. Higa, K.Yagasaki, Review of Scientific Instruments 67 1970 (1996).

## ЭТАЛОННЫЙ КАЛОРИМЕТР РАСТВОРЕНИЯ И РЕАКЦИЙ

#### Я.В. Казарцев<sup>1</sup>, Ю.Н. Матюшин<sup>2</sup>, А.Б. Воробьёв<sup>2</sup>

1 - ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург, Россия 2 - ИХФ РАН им. Н.Н.Семенова, Москва, Россия

#### Y.V.Kazartsev@vniim.ru

В последние годы происходит интенсивное развитие калориметрии растворения и реакций за счет расширения круга веществ, используемых в науке и технике, разработки новых методов изучения веществ, появления современных приборов.

Разработка эталонной базы, включающей метрологическое обеспечение измерений в области калориметрии растворения и реакций, является актуальной задачей, направленной на повышение правильности и точности результатов измерений, используемых в различных отраслях промышленности.

В качестве первостепенной метрологической задачи во ВНИИМ им.Д.И.Менделеева была поставлена задача совершенствования государственного первичного специального эталона единицы количества теплоты в области калориметрии растворения и реакций с целью создания калориметра нового поколения, отвечающего прогнозируемым требованиям к точности в науке и промышленности на ближайшее десятилетие.

При разработке и создании калориметра был использован многолетний опыт, накопленный сотрудниками Института Химической Физики РАН им. Н.Н.Семенова, учтены конструктивные недостатки как отечественных, так и иностранных калориметрических систем, разработанных ранее. В конструкции опытного образца калориметра реализованы следующие технические решения:

– герметичный калориметрический сосуд, который позволит устранить тепловые потери за счет испарения жидкости, работать с легколетучими веществами, а также измерять тепловые эффекты химических реакций с выделением газообразных продуктов. Горизонтальное расположение калориметрического сосуда позволит обеспечить равномерность температурного поля во всем объеме калориметрической жидкости, и, как следствие, минимизировать возможную систематическую погрешность результатов измерений;

 использование тонкостенной измерительной гильзы, на наружную поверхность которой бифилярно намотан термометр сопротивления, позволит с высокой точностью измерять изменение температуры калориметрической системы в процессе растворения;

– оболочка калориметрического сосуда, выполненная в виде герметичного цилиндра с двойными стенками, позволит обеспечить эффективное термостатирование и высокую точность поддержания температуры калориметрической системы.

В результате применения реализованных технических решений в новом калориметре растворения ожидается:

– увеличение точности измерений в 2 раза по сравнению с предыдущим эталонным калориметром, разработанным во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева;

– расширение границы диапазона измерений вниз с 50 до 5 Дж (тепловые эффекты современной микрокалориметрии);

– увеличение функциональных возможностей эталона, производительности измерений, достижение максимальной степени автоматизации измерительного процесса.

Разработанный опытный образец калориметра представлен в Росстандарт к утверждению в установленном порядке в составе первичного специального эталона единицы количества теплоты в области калориметрии растворения и реакций.

## РЕШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

#### И.А. Сиваков, Н.В. Пилипенко, Д.А. Гладских

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

#### i.a.sivakov@gmail.com

#### Введение

Энергосбережение и повышение энергетической эффективности является одной из важнейших проблем, как в мировом масштабе, так и в масштабах Российской Федерации, что находит свое отражение в политике государства, принимаемых законах и нормативно-правовых актах. Энергосбережение признано одним из восьми приоритетных направлений развития экономики России. В 2009 году принят Федеральный Закон №261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности...» [1], а в 2010 году – государственная программа Российской Федерации «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности» [2].

Эффективное и экологически ответственное использование ресурсов является залогом повышения конкурентоспособности, финансовой устойчивости, энергетической и экологической безопасности российской экономики, а также роста уровня и качества жизни населения. Результаты комплексного подхода к энергосбережению и повышению энергетической эффективности определяют место нашего общества в ряду экономически развитых стран.

К сожалению, Россия – одна из самых расточительных стран в мире. По оценкам экспертов «энергоемкость валового внутреннего продукта России в 2,5 раза выше среднемирового уровня и в 2,5 – 3,5 раза выше, чем в развитых странах. Более 90 процентов мощностей действующих электростанций, 83 процентов жилых зданий, 70 процентов котельных, 70 процентов технологического оборудования электрических сетей и 66 процентов тепловых сетей было построено еще до 1990 года. Около четверти используемых в настоящее время бытовых холодильников было приобретено более 20 лет назад. В промышленности эксплуатируется 15 процентов полностью изношенных основных фондов» [2]. Кроме того значительная часть территории России находится за Полярным кругом и продолжительность отопительного сезона достигает 85% в год. В связи с этим наиболее жёсткие требования по эффективному использованию тепловой энергии предъявляются к жилым зданиям и сооружениям. По величине удельного энергопотребления жилые здания в России существенно выше, чем в зарубежных странах (Швеция – 34, США – 44, Россия – 85, Вт·ч/м<sup>2</sup>·К·сут) [3].

Однако наша страна располагает одним из самых больших в мире технических потенциалов энергосбережения и повышения энергетической эффективности, который, по различным оценкам, составляет от 30 до 55 процентов уровня потребления энергии.

Осознание стоящих перед Российской Федерацией проблем привело к политике реализации потенциала энергосбережения и повышения энергетической эффективности на основе модернизации, технологического развития и перехода к рациональному и экологически ответственному использованию энергетических ресурсов.

Одним из механизмов реализации поставленных задач по повышению энергетической эффективности экономики Российской Федерации является проведение энергетических

обследований зданий и сооружений, которые, в частности, служат для определения тепловых потерь.

При определении тепловых потерь используется понятие сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций (ОК), под которым обычно понимают сумму конвективных сопротивлений на наружной и внутренней поверхностях стен и суммарное кондуктивное сопротивление "n" слоёв ограждающей конструкции, в которое входит теплопроводность материала.

Как следует из литературы [4], вклад конвективной составляющей в общую величину сопротивления R незначителен и в зависимости от конструкции ограждающей конструкции не превышает 5%, что находится в пределах погрешности метода экспериментального определения сопротивления теплопередаче. Теплофизические характеристики для расчета сопротивления теплопередаче стен берутся из справочников, при этом в действительности за время эксплуатации под действием неблагоприятных внешних условий и естественных процессов старения происходит их изменение. Таким образом, уточнение значения теплопроводности стен в процессе энергетического обследования может повысить точность определения тепловых потерь. В статье рассматривается постановка и решение коэффициентной обратной задачи теплопроводности по определению эффективной теплопроводности ограждающих конструкций в процессе определения тепловых потерь.

В основе рассматриваемого подхода лежит метод параметрической идентификации модели теплопереноса в объекте исследования. В данном методе для обследуемого объекта проводится пространственно-временная дискретизация задачи и составляется модель теплопереноса в форме дифференциально-разностной модели, на основании которой в дальнейшем по измеренным температурам или их разностям в отдельных точках объекта, решается обратная задача теплопроводности по определению теплового потока. При решении обратной задачи ищутся оптимальные оценки значений плотностей тепловых потоков на каждом пространственно-временном шаге, а при постановке и решении коэффициентной ОЗТ рассматривается случай оценивания величины некоторого среднего значения эффективной теплопроводности ограждающей конструкции на каждом участке аппроксимации теплового потока. [5, 6]. Кратко остановимся на способе получения оптимальных оценок теплового потока и теплопроводности.

#### Постановка задачи и метод решения

Для этого вначале рассматривается прямая задача теплопроводности, 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  $\Delta$ , отнесённые к их центрам (для граничных блоков – к их торцевым поверхностям). ДРМ позволяет учесть практически все особенности тепловых схем для ОК различных видов.

В общем случае ДРМ имеет вид [5, 6]:

$$\frac{d}{d\tau}\vec{T}(\tau) = \dot{\vec{T}}(\tau) = F\vec{T}(\tau) + G\vec{U}(\tau), \qquad (1)$$

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  $\vec{U}(\tau) = \begin{bmatrix} q_1(\tau) & q_2(\tau) \end{bmatrix}^T$ .

В ОК 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:

$$\vec{Y}_k = H\vec{T}_k + \vec{\varepsilon}_k, \qquad (2)$$

где  $\vec{Y}_k - (m \times 1)$ -вектор измерений,  $\vec{\varepsilon}_k - (m \times 1)$ -вектор случайных погрешностей. В дальнейшем решается обратная задача (O3T). При этом принимается допущение о том, что известен характер изменения плотности теплового потока, который позволяет с требуемой точностью выполнить кусочно-линейную аппроксимацию на всем интервале его изменения  $\overline{0, \tau_N}$ . Искомый тепловой потоки ищется в виде [5, 6]:

$$q(\tau) = \sum_{j=1}^{r} q_j \,\phi_j(\tau), \qquad (3)$$

где  $\phi_j(\tau)$  – система базисных функций времени, а  $q_j$  – априори неизвестные коэффициенты, которые объединяются в ( $r \times 1$ )-вектор искомых параметров

$$\vec{Q} = \begin{vmatrix} q_1 & q_2 & \cdots & q_r \end{vmatrix}^{\mathrm{T}}.$$
(4)

В качестве базисной функции используются В-сплайны 1-го порядка. При этом интервал  $\overline{0,\tau_N}$  разбивается на одинаковые участки сплайн-аппроксимации  $\Delta_z (z=1,2,3,...,r-1)$ ; 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  $Sp_{z+1}^{(1)} (z=1,2,3,...,r-1)$  – В-сплайны.

Величины  $q_{a,z}$  и  $q_{b,z}$  на каждом z-ом участке объединяются в  $(2 \times 1)$ -вектор искомых параметров  $\vec{Q}_z = \begin{bmatrix} q_{az} & q_{bz} \end{bmatrix}^T$ . 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  $q_1, q_2, \dots, q_r$ .

Такую аппроксимацию  $q(\tau)$  (3) называют параметризацией ОЗТ. Тогда задача восстановления  $q(\tau)$  сводится к параметрической идентификации ДРМ теплопереноса в ОК – последовательному получению оптимальных оценок  $\hat{Q}_{z,l}$  вектора искомых параметров  $\vec{Q}_z$  на каждом участке  $\Delta_z$  путём минимизации по  $\vec{Q}_z$ квадратичной функции невязки [5, 6]:

$$\Phi\left(\vec{Q}_{z}\right) = \sum_{k=1}^{l} \left(\vec{Y}_{k} - \hat{\vec{Y}}_{k}\left(\vec{Q}_{z}\right)\right)^{\mathrm{T}} \cdot R^{-1} \cdot \left(\vec{Y}_{k} - \hat{\vec{Y}}_{k}\left(\vec{Q}_{z}\right)\right),$$
(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 современных требований к теплометрическим измерительным системам предпочтение отдано рекуррентным алгоритмам, в частности, алгоритмам цифрового фильтра Калмана [6, 7]. 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 [5-7]:

$$\hat{\vec{Q}}_{k+1} = \hat{\vec{Q}}_{k} + K_{k+1} [\vec{Y}_{k+1} - \hat{\vec{Y}}_{k+1} (\hat{\vec{Q}}_{k})], \qquad (6)$$

$$K_{k+1} = P_k H_k^{\rm T} (H_k P_k H_k^{\rm T} + R)^{-1}, \qquad (7)$$

$$P_{k+1} = P_k - K_{k+1} H_k P_k, (8)$$

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  $\tau_{k+1}$ ;  $K_k$  – весовая матрица.

При постановке коэффициентной O3T ограничимся случаем оценивания величины некоторого среднего для каждого z-го участка сплайн-аппроксимации  $q(\tau)$  значения  $\lambda_z$ :

$$\vec{Q}_{\lambda,z} = \lambda_z. \tag{9}$$

Оно войдет в обобщенный вектор искомых параметров на этом участке

$$\vec{Q}_{z} = \begin{vmatrix} \vec{Q}_{q,z} & \vec{Q}_{\lambda,z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} q_{a,z} & q_{b,z} & \lambda_{z} \end{vmatrix}^{\mathrm{T}},$$
(10)

который подлежит оцениванию по l значениям вектора измерений  $\vec{Y}_k$  на этом участке (k = 1, 2, ..., 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 [8] 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  $\lambda(T)$ .

Заметим, что принципиально возможны другие более точные способы параметризации  $\lambda(T)$ , например, кусочно-линейная, когда  $\vec{Q}_{\lambda,z} = |\lambda_{a,z} \ \lambda_{b,z}|^{T}$ . Однако, они являются отдельной сложной проблемой, особенно для моделей с элементами полупространства.

Решение комбинированной ОЗТ может быть получено путем минимизации функции невязки (5), в которую через модельные значения  $\hat{\vec{Y}_k}(\hat{\vec{Q}_z})$  входит обобщенный вектор искомых параметров  $ilde{Q}_{z}$ . Для получения указанных оценок используем также цифровой ФК (6-8). Однако, в порядок вычислений и условий входа в алгоритм ФК вносим некоторые коррективы, именно, вычисление матрицы функций а  $H_{k+1}$ чувствительности измерений к определяемым параметрам Ô проводим по зависимости:

$$H_{k+1} = \frac{\partial \vec{Y}_{k+1}}{\partial \vec{Q}_{z}} \Big|_{\vec{Q}_{z} = \hat{\vec{Q}}_{z,k}} = \begin{bmatrix} U_{1,q_{a},k+1} & U_{1,q_{b},k+1} & U_{1,\lambda,k+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{m,q_{a},k+1} & U_{m,q_{b},k+1} & U_{m,\lambda,k+1} \end{bmatrix}_{\vec{Q}_{z} = \hat{\vec{Q}}_{z,k}},$$
(11)

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

Для расчета  $U_{i,\lambda,k+1}$  воспользуемся формулой:

$$U_{j,\lambda,k+1} = \frac{y_{j,k+1}\left(\hat{q}_{ak},\hat{q}_{bk},\lambda_k\pm\Delta\lambda\right) - y_{j,k+1}\left(\hat{q}_{ak},\hat{q}_{bk},\lambda_k\right)}{\Delta\lambda}.$$
(12)

#### Практическое применение

Поскольку температура внутри помещения поддерживается системой теплоснабжения практически постоянной, то для определения тепловых потерь необходимо измерить температуру наружной поверхности ОК, после чего можно рассчитать плотность теплового потока через исследуемый участок ОК с одновременным уточнением эффективной теплопроводности ОК.

Разработанный алгоритм был реализован нами в виде программного модуля «Heat Conduction» для математического пакета SciLab.

В качестве примера рассмотрим один из результатов восстановления плотности теплового потока по измеренным температурам наружного воздуха для ряда зданий Вологодской области, полученный в работе [3, 9], но от граничной задачи перейдем к комбинированной: граничной и коэффициентной.

Будем рассматривать однородную стенку. Тепловой схемой в данном случае является неограниченная пластина толщиной h=0,2 м с теплофизическими свойствами:  $\lambda = 0,76$  Вт/м·К,  $c\rho = 1,69 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>·К. (рис.1), где  $\lambda$ , с,  $\rho$  – теплопроводность, теплоемкость, плотность материала ОК. ДРМ составляем по описанной выше методике.



Рис 1. Тепловая схема (а) и топология (б) ОК в виде плоской стенки
В дополнение к описанному в работах [3 и 9] зафиксируем температуру на внутренней поверхности стенки и добавим ее в вектор измерений. При расчете примем начальные оценки плотности теплового потока и теплопроводности равными половине их истинного значения. Результаты решения комбинированной задачи представлены на рис. 2.

В процессе решения на каждом шаге сплайн-аппроксимации уточнялось значение теплопроводности материала стенки и в среднем для всех участков аппроксимации его значение составило  $\lambda = 0,74 \pm 0,06$  Bt/(м·K) при истинном значении  $\lambda = 0,76$  Bt/(м·K) и начальной оценке  $\hat{\lambda}_0 = 0,38$  Bt/(м·K).



Рис.2 Измеренная температура воздуха (а) и восстановленный тепловой поток на наружной поверхности ОК (б).

На начальном этапе (рис. 26, время до 3 ч.) в силу особенности сходимости используемого алгоритма наблюдается существенная погрешность решения, поэтому при дальнейшем анализе результатов начальный участок следует исключить.

Полученные модельные результаты совпадают с данными, приведенными в работе [3], что позволяет говорить о принципиальной возможности применения предлагаемого метода для определения теплофизических характеристик ограждающих конструкций и тепловых потерь. Однако в дальнейшем необходимо провести более полное и детальное изучение возможностей предложенного метода на большей выборке экспериментальных данных, оценить сходимость и устойчивость решения для различных моделей и граничных условиях. Первые опыты показали, что для ряда задач решение является неустойчивым и сильно зависит от временной дискретизации модели и погрешностях в векторе измерений. В отдельных случаях при малых изменениях температуры наружного воздуха (десятые доли К) решение получить не удалось.

стороны С следует отметить, что рассмотренный метод является другой нестационарным методом восстановления тепловых потоков, проходящих через ОК различных зданий и сооружений. Сильной стороной нестационарного подхода является его относительная быстрота применения на практике (менее одного рабочего дня), в то время как при стационарном подходе время измерений составляет 15 суток и более. Ланный полхол. основанный на решении дифференциальных vpавнений нестационарной теплопередачи, является перспективным. Его практическая реализация в граничной постановке, применение и сравнение со стационарными методами рассмотрено в работах [3, 9]. Еще одним преимуществом метода является то, что его реализация возможна практически в любое время года и для неотапливаемых помещений.

## Заключение

Представлен и обоснован метод решения комбинированной (граничной и коэффициентной) обратной задачи теплопроводности по восстановлению плотности теплового потока и одновременному уточнению теплопроводности материала ограждающих конструкций.

Для решения задачи использован метод параметрической идентификации дифференциально-разностной модели теплопереноса в ОК.

Представлены модельные результаты по восстановлению плотности теплового потока и уточнению коэффициента теплопроводности для ограждающей конструкции в виде однородной стенки, показывающие возможность применения предложенного метода для определения тепловых потерь зданий, строений и сооружений с одновременным уточнением теплофизических характеристик материала ограждающих конструкций. Полученные результаты требуют дальнейшего анализа, уточнения и обсуждения.

#### Литература

- 1. Федеральный закон от 23.11.2009 г. № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации»
- 2. Государственная программа Российской Федерации Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 года»
- 3. Шишкин А. В. Разработка методики расчета теплового сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций с использованием тепловизионной диагностики. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н., Санкт-Петербург, 2001.
- 4. ГОСТ 26254-84 Методы определения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций.
- 5. Заричняк Ю.П., Пилипенко Н.В., Симбирский Д.Ф., Сиваков И.А. Комбинированный метод определения теплопроводности и теплового потока // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». - Санкт-Петербург, 2010, с. 174 – 181.
- Pilipenko N.V., Sivakov I.A. A method of determining nonstationary heat flux and heat conduction using parametric identification // Measurement Techniques, 2011 – Vol. 54, № 3. – pp. 318 – 323.
- Кириллов К.В., Пилипенко Н.В. Алгоритмы программ для решения прямых и обратных задач теплопроводности при использовании дифференциальноразностных моделей // Научно-технический вестник ИТМО, 2010, №5. – С. 106 – 110.
- 8. Пилипенко Н.В. Методические погрешности определения нестационарных условий теплообмена при параметрической идентификации. // Измерительная техника, 2007, №8. – С. 54 – 59.
- 9. Пилипенко Н.В., Гладских Д.А. Нестационарная теплометрия зданий и сооружений // Изв. ВУЗов. Приборостроение, 2011 т. 54, №12. С. 74-77

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ФЛУКТУАЦИЯМ

#### В.А. Ивановский

Тамбовский государственный технический университет

#### iwanows@yandex.ru

Для полноценной диагностики состояния полимерной системы и исследования особенностей процессов молекулярной подвижности ее подсистем может быть использован метод электромагнитных флуктуации (МЭФ), позволяющий обнаруживать изменение макроскопических характеристик анализируемых объектов и формулировать закономерности, которым они подчиняются[1]. Этот факт дает возможность определять и теплофизические характеристики полимеров [5,6,7].

Основная измеряемая характеристика электромагнитных флуктуаций - источника измерительной информации, - это напряжение, возникающее на зажимах емкостного измерительного преобразователя с исследуемым материалом в качестве диэлектрического слоя (рисунок 1)  $u_{\Pi H\Pi}(t,T)$  и усиленное предварительным малошумящим усилителем, зависящее явно от времени t и температуры T.

Электроды ПИП  $u_{III}(t,T)$ u(t,T)и<sub>ПИП</sub>(t,T)  $u_{BX}(t,T)$  $u_u(nT_{T}T)$ едварительн ΑЦΠ vсилитель Исследуемый образец Кванто Дискретизаци Цифровое по уровню времени

Рисунок 1 – Общая схема измерения флуктуационного напряжения  $u_{IIIIII}(t,T)$  на зажимах первичного измерительного преобразователя;  $u_{III}(t,T)$  - суммарное напряжение шума входной Части измерительного устройства.

u(t,T)Выходной сигнал усилителя преобразуется цифровой сигнал  $u_{\mu}(nT_{\pi},T)$  с временем дискретизации  $T_{\pi}$ . Величина  $nT_{\pi}$ определяет общее время наблюдения измерительной сигнала информации.

Значение флуктуирующей величины в момент времени t определяется двумя факторами: насколько система «помнит» свое предыдущее состояния в момент  $t - \tau$ , т.е. насколько

параметры после предыдущего случайного возмущения и как сильно она изменила свое состояние вследствие любых взаимодействий, которые произошли за период  $t + n_i \tau$ ,

где  $\tau$  - время релаксации, а  $n_i$  - целое число  $n_i = 1, 2, 3...$   $n_i = 1, 2, 3...$ 

Поскольку ход релаксационных процессов, равно как частота и интенсивность случайных взаимодействий в системе, существенно зависят от характера протекающих в ней физических процессов, а также природы и особенностей взаимодействующих частиц (квазичастиц), то флуктуационные характеристики несут информацию, как о возмущениях, так и о релаксации системы, т.е. сразу о двух происходящих в ней процессах. Поэтому флуктуационные характеристики чрезвычайно информативны.

Для описания и исследования флуктуационных процессов весьма удобным и целесообразным представляется применять такие характеристики, которые позволяют отделять друг от друга два указанных фактора, управляющих поведением флуктуаций. В качестве таких характеристик используют корреляционную функцию  $R(\tau)$ , либо спектральную плотность флуктуаций  $S(\nu)$ ,  $\nu$  - частота наблюдений.

Можно указать на две информационные характеристики корреляционной функции, связанные с особенностями протекания процессов молекулярной подвижности в полимерных системах. Во-первых, значение  $R(\tau)$  при временном сдвиге  $\tau = 0$  -  $R(0) = D_U = \sigma_U^2$  -равно квадрату среднеквадратичного отклонения процесса  $u(\tau)$  -  $\sigma_U^2$  или дисперсии  $D_U$ . Во-вторых, это время корреляции  $\tau_k$ 

$$\tau_k = \int_0^\infty \frac{R(\tau)}{D_U} d\tau.$$

Первая характеристика процесса  $u(\tau) - D_U$  связана с количеством действующих релаксаторов подсистемы полимера  $n_i$  и интенсивностью электромагнитных флуктуаций. Вторая – время корреляции  $\tau_k$ , определяет время переходных процессов в анализируемой системе и может быть поставлена в соответствие со временем молекулярной релаксации  $\tau_{nen}$  при температуре наблюдения *T*.

Существующая связь между спектральной плотностью флуктуаций S(v) и функцией корреляции  $R(\tau)$ , определяемая теоремой Винера-Хинчина [2], позволяет говорить об эквивалентности этих характеристик с точки зрения информативности.

В качестве объектов исследования были использованы органические полимерные системы различного молекулярного строения и структурной организации. Некристаллические полимерные системы поливинихлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) имеют различные по виду и размерам боковые группы и отличаются как по полярности, так и по структурной упорядоченности. Особенности проявления процессов молекулярной подвижности в этих полимерах достаточно хорошо изучены и они являются модельными в настоящем исследовании.

Кристаллические полимеры - полиэтилен (ПЭ) имеет самое простое строение повторяющегося звена, но вместе с тем и широкий спектр молекулярных движений от локальных и сегментальных процессов релаксации при низких температурах до плавления при повышенных; политетрафторэтилен ПТФЭ является прекрасным диэлектриком в обычных условиях(T > 273K). При такой температуре ПТФЭ находится в высокоэластическом состоянии и имеет широкий спектр температурных переходов как релаксационных, так и фазовых.

Первый этап исследования процессов тепловых электромагнитных флуктуаций – запись сигнала измерительной информации, каким является флуктуационное напряжение, существующее на зажимах первичного емкостного преобразователя  $u_{axx}(t) = u_{a}(nT_{a},T)$  с анализируемой полимерной системой (рисунок 2) от времени t.

Для записи и обработки сигналов измерительной информации использованы программы SpectraPlus и MATLAB, частота дискретизации сигнала 44100 Гц.

Изменение напряжения тепловых электромагнитных флуктуаций для некристаллических полимерных систем ПММА, ПВХ и ПС носит характер случайного процесса (рисунок 2). При неизменной температуре 293 К средние значения  $< u_x(t) >$  для каждой полимерной системы равны нулю. Кроме того, средние значения по ансамблю реализаций также равны нулю. Вследствие этого, в равновесном состоянии, т.е. при отсутствии влияния внешних физических полей (температурных, механических, электрических и др.), процесс тепловых электромагнитных флуктуаций

в полимерных системах является стационарным и эргодическим. Данный факт свидетельствует о том, что в полимерной системе отсутствуют процессы, связанные с химическими превращениями.



Рисунок 2 - Временные характеристики напряжения электромагнитныхфлуктуаций некристаллических полимеров: ПММА (а), ПВХ (б), ПС (в)

Автокорреляционные функции  $R(\tau)$  (рисунок 3) процессов электромагнитных флуктуаций позволяют говорить о том, что эти явления представляют собой ограниченные по частоте процессы. Здесь  $\tau$  - время.



Рисунок 3 -Автокорреляционные функции напряжения электромагнитных флуктуаций некристаллических полимеров: ПММА (а), ПВХ (б), ПС (в)

Характер изменения функций  $R(\tau)$  несколько различен для ПММА, ПВХ и ПС, что обусловлено спецификой молекулярных движений кинетических единиц данных полимерных систем.

Средние квадраты процессов  $u_x(t)$  -  $\langle U^2 \rangle$ , приведенные к толщине образца d

$$\langle U^2 \rangle_d = \frac{\langle U^2 \rangle}{d},$$

отражают суммарную интенсивность процессов тепловых электромагнитных флуктуаций и представляют собой проявление фона внутреннего трения процессов молекулярной подвижности полимерных систем. Можно показать [3], заменяя температуру в выражении для среднего квадрата дипольного момента через средний квадрат напряжения электрических флуктуаций  $\langle U^2 \rangle$ , что

$$\langle U^2 \rangle_d = \langle \mu^2 \rangle \frac{32N_A}{\varepsilon_0^2 \pi} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\varepsilon \varepsilon'}{(1+2\varepsilon)(\varepsilon-1)[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu},$$

где M - молекулярная масса,  $\rho$  - плотность, d - толщина образца исследуемого образца; D - диаметр электродов первичного емкостного преобразователя,  $\nu$  - центральная частота измерений,  $\Delta\nu$  - полоса частот анализа интенсивности электрических флуктуаций, оцениваемая средним квадратом напряжения  $< U^2 >$ ;  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная,  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $\varepsilon', \varepsilon''$  - диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь на частоте анализа  $\nu$ .

В первую очередь  $\langle U^2 \rangle$  зависит от полярности мономерных звеньев полимерной системы и всего образца в целом. Полярность полимера определяется дипольным моментом мономерного звена (собственного или наведенного). Этот факт подтверждается сравнением  $\langle U^2 \rangle$  для полярных ПММА, ПВХ и неполярного ПС (рисунок 4). Боковые группы ПВХ – атомы *Cl* обеспечивают наибольшую полярность этой полимерной системе, что и нашло отражение на рисунке.

Время корреляции процессов тепловых электромагнитных флуктуаций (рисунок 5) отличается для ПММА, ПВХ и ПС. У ПС, неполярного полимера, оно является наименьшим. Время корреляции  $\tau_k$  определяет время переходных процессов в изучаемых полимерных системах и отождествляется с временем релаксации при температуре исследования.



Рисунок 4 - Сравнение величины приведенного среднего квадрата напряжения электромагнитных флуктуаций (единицы шкалы MATLAB) некристаллических полимеров



Рисунок 5 - Сравнение времени корреляции  $\tau_k$  процессов электромагнитных флуктуаций в некристаллических полимерах

Сопоставление  $\tau_k$  с молекулярными массами боковых привесков, в качестве которых выступают  $C_6H_5$  для ПС,  $COOCH_3$  - для ПММА и атомы Cl -для ПВХ позволяет говорить о имеющейся зависимости времени релаксации полимерных систем от молекулярной массы боковых групп. Самые подвижные из них - атомы хлора у ПВХ. По своему объему эти группы невелики. Для своих молекулярных движений им необходим меньший свободный объем. Судя по интенсивности процессов теплового движения, оцениваемых средним квадратом напряжения флуктуаций (рисунок 5), при одном и том же объеме полимерной системы атомов Cl больше, чем боковых привесков у ПММА и ПС. Следовательно, при возбуждении молекулярных движений переход этих кинетических единиц в равновесное состояние должен занимать большее время.

Временная зависимость напряжения тепловых электромагнитных флуктуаций для кристаллических полимерных систем ПЭ и ПТФЭ (рисунок 6) также как и для некристаллических полимерных систем носит характер случайного процесса.



При неизменной температуре эти процессы стационарные и эргодические. Эти полимеры неполярные, т.е. суммарный эффективный дипольный момент макромолекулы равен нулю. Однако интенсивность процессов молекулярных движений, судя по автокорреляционным функциям процессов электромагнитных флуктуаций (рисунок 7), различна. Сопоставление приведенного по толщине среднего квадрата напряжения электромагнитных флуктуаций (рисунок 8) с дипольными моментами [4] связей C - H для полиэтилена и C - F для политетрафторэтилена позволяет говорить о том, что наблюдаемая разница обусловлена величиной флуктуирующего дипольного момента атомов углерода и фтора для ПТФЭ.

Таблица 1 - Сопоставление дипольных моментов  $\mu$  полярных групп C-H, C-F с временем корреляции электромагнитных

флуктуаций кристаллических полимерных систем ПЭ и ПТФЭ										
Полимер, группа	Дипольный момент связи µ, Дб	Время корреляции $\tau_k$ , с								
ПЭ, С–Н	0,3	0,025								
ПТФЭ, $C-F$	1,4	0,032								





Время корреляции – время релаксации, для ПТФЭ также больше, чем для ПЭ (таблица 1), что свидетельствует о том, что причиной различия среднего квадрата напряжения электромагнитных флуктуаций является дипольный момент атомных групп и кинетических единиц, включающих сильно полярную межатомную связь C-F. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Автокорреляционные функции напряжения процессов электромагнитных флуктуаций полимерных систем разного состава имеют специфические свойства, что обусловлено особенностями структуры рассматриваемых полимеров. Средние квадраты процессов  $u_{1}(t) - \langle U^{2} \rangle$ приведенные к толщине образца d отражают суммарную интенсивность процессов тепловых электромагнитных флуктуаций и представляют собой проявление фона внутреннего трения процессов молекулярной подвижности полимерных систем. Время корреляции процессов тепловых электромагнитных флуктуаций определяется молекулярной массой полимера, видом боковых атомных групп, их полярностью, величиной флуктуирующего дипольного момента как мономерного звена в целом, так и дипольными моментами связей атомов.

#### Определение теплоемкости полимерных систем

Как известно, удельная теплоемкость материала при постоянном давлении определяется как

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$$

где m – масса образца,  $\Delta T$  – изменение его температуры;  $\Delta Q$  – количество тепловой энергии, подведенной к образцу.

Для области частот  $h\nu \ll k_B T$ , где h – постоянная Планка;  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, средний квадрат напряжения электрических флуктуаций на его зажимах

$$< U_1^2 >= \frac{8k_B}{\varepsilon_0 \pi^2} \cdot \frac{d}{D^2} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon_1''}{(\varepsilon_1')^2 + (\varepsilon_1'')^2} \cdot T_1$$

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'_1$  и коэффициент диэлектрических потерь  $\varepsilon''_1$ , определенные без внешнего электрического поля отражают энергетическое состояние испытуемого образца полимера при температуре  $T_1$ . Если повысить температуру образца до  $T_2$ , соответственно изменятся  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ . Поэтому

$$< U_2^2 >= \frac{8k_B}{\varepsilon_0 \pi^2} \cdot \frac{d}{D^2} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon_2''}{(\varepsilon_2')^2 + (\varepsilon_2'')^2} \cdot T_2.$$

Фиксируя время  $t_1$  и  $t_2$  и мощность P нагрева, для удельной теплоемкости полимерного диэлектрика получаем выражение

$$c_{p} = \frac{P(t_{2} - t_{1})}{m \frac{\varepsilon_{0} \pi^{2}}{8k_{B}} \cdot \frac{D^{2}}{d} \cdot \frac{\nu}{\Delta \nu} \left\{ \frac{\langle U_{2}^{2} \rangle}{\varepsilon_{2}''} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right] - \frac{\langle U_{1}^{2} \rangle}{\varepsilon_{1}''} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right] \right\}}$$

в котором  $\Delta Q$  – количество тепловой энергии, подведенной к образцу равно

$$\Delta Q = P(t_2 - t_1).$$

Оценка теплопроводности

В общем случае процесс передачи теплоты теплопроводностью в твердом теле сопровождается изменением температуры *T* как в пространстве, так и во времени:

$$T = f(x, y, z, t),$$

где *х*, *у*, *z* — координаты точки; *t* — время.

Уравнения двухмерного температурного поля :

- для стационарного режима

$$T = f(x, y); \ \partial T / \partial t = \partial T / \partial z = 0;$$

- для нестационарного

$$T = f(x, y, t); \ \partial T / \partial z = 0, \ \partial T / \partial t \neq 0.$$

Уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) -$$

дифференциальное уравнение теплопроводности для трехмерного нестационарного температурного поля при отсутствии внутренних источников теплоты. Оно является

основным при изучении вопросов нагревания и охлаждения тел в процессе передачи теплоты теплопроводностью и устанавливает связь между временным и пространственным изменениям температуры в любой точке поля. Здесь  $c_p$  – удельная

теплоемкость,  $\rho$  – плотность.

Методика определения теплопроводности поясняется блок-схемой, представленной на рисунке 9. Образец 1 помещается в первичный измерительный преобразователь,



Рисунок 9 Принципиальная схема устройства для определения теплопроводности

состоящий ИЗ потенциальных нагревателя электродов 2 и 3, 4. электромагнитного экрана 6. Нагреватель подключен к блоку питания 5, напряжение на выходе которого контролируется вольтметром 8, сила тока – амперметром 9. Средний квадрат напряжения электрических флуктуаций определяется селективным вольтметром 7(или с помошью компьютера). Ключ К служит для выбора электрода.

теоретические Основные положения заключаются следующем. Поместим В полимерный диэлектрик В виде пластины толщиной d В двухэлектродный измерительный конденсаторный преобразователь с дисковыми электродами. Электроды располагают друг от друга на

расстоянии  $\ell$ . Такой объект является шумящим двухполюсником, для которого в состоянии равновесия в области частот,  $h\nu \ll kT$ , где h – постоянная Планка, может быть получено выражение для среднего квадрата напряжения на каждом из его потенциальных электродов. Один из концов пластины нагревается. При этом в исследуемом образце создается градиент температур и начинается процесс переноса тепловой энергии. Примем следующие допущения: 1) внутренние источники теплоты отсутствуют; 2) среда, в которой распространяется тепло, однородна и изотропна; 3) - используется закон сохранения энергии, который для данного случая формулируется так: разность между количеством теплоты, вошедшей вследствие теплопроводности в анализируемый образец за время dt и вышедшей из нагреваемой части за то же время, расходуется на изменение внутренней энергии рассматриваемого объема.

Теплопроводность исследуемого образца может быть определена как

$$\lambda = \frac{P}{S \frac{T_1 - T_2}{\ell}}$$

где P — мощность нагревателя, определяемая как P = UI; U — напряжение источника питания; I — сила тока, потребляемая нагревателем.

Определяя температуры  $T_1, T_2$  по направлению распространения тепловой энергии на основе измерения средних квадратов тепловых электрических флуктуаций, существующих на зажимах первичных преобразователей  $< U_1^2 >, < U_2^2 >$  соответственно, и диэлектрические характеристики при данных температурах:  $\varepsilon'$  –

диэлектрическую проницаемость и  $\varepsilon''$  – коэффициент диэлектрических потерь, рассчитываем теплопроводность  $\lambda$  по формуле

$$\lambda = \frac{8k_{B}}{\varepsilon_{0}\pi^{2}} \cdot \frac{\ell\Delta\nu}{D^{2}\nu} \cdot \frac{UI}{d} \left\{ \frac{1}{\frac{\langle U_{T_{1}}^{2} \rangle}{\varepsilon_{2}''} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right] - \frac{\langle U_{T_{2}}^{2} \rangle}{\varepsilon_{1}''} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right]} \right\}$$

где k – постоянная Больцмана;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\Delta v$  полоса частот; v - частота измерения среднего квадрата флуктуационных напряжений на зажимах соответственно первого -  $\langle U_{T1}^2 \rangle$  и второго -  $\langle U_{T2}^2 \rangle$  преобразователей.

Описание конструкции тепловой камеры для электрофлуктуационных измерений и определения теплоемкости

Тепловая камера первичного преобразователя представляет собой рекуперативный теплообменник с адиабатической оболочкой, основной функцией которого является нагрев исследуемого образца (рисунок 10).



Рисунок 10 Тепловая камера для электрофлуктуационных измерений

Исследуемый образец находится во внутренней полости аппарата, жестко зафиксированный между обкладками конденсатора. Диаметр образца задан и равен  $D_{и.o.}$  = 20 мм. Внутренняя полость заполнена воздухом. Границами полости являются стальная цилиндрическая стенка маслопровода, по которому движется горячий теплоагент. Толщина стенок маслопровода равна  $\delta_{ct.1} = \delta_{ct.2} = 5$  мм. Толщина воздушного зазора, размер маслопровода и толщина наружной изоляции выбирается исходя из моделирования режима нагрева исследуемого образца. В качестве материала стенок маслопровода наиболее рационально использовать сталь, слабо поддающуюся коррозии и воздействию высоких температур. Выберем нержавеющую сталь марки 12X18H9T, которая используется в сварной аппаратуре, трубах, деталях печной арматуры, теплообменниках, муфелях, и деталях выхлопных систем, работающих при температуре от -196 до 600°, а при наличии агрессивных сред до 350°С.





Рисунок 11 Термограммы нагрева образцов преобразователе при различных температурах теплоносителя

Рисунок 12 Тепловая камера для определения теплопроводности полимерных систем

В качестве горячего теплоагента целесообразно использоватьтеплоноситель SYLTHERM 800. Он представляет собой высокостабильную силиконовую жидкость, разработанную для работы в жидкофазных высокотемпературных теплообменных системах. Благодаря высокой термической стабильности имеет крайне низкую склонность к загрязнению продуктами разложения; частота замены теплоносителя составляет один раз в 10 и более лет. SYLTHERM 800 не имеет существенного запаха, обладает низкой токсичностью.

Термограммы нагрева образцов показаны на рисунке 11.

Для определения теплопроводности используется тепловая камера, включающая два первичных преобразователя, представленная на рисунке 12.

Особенностью камеры является то, что электромагнитный экран является адиабатической оболочкой, внутри которой создается вакуум. *L* – длина образца после держателя. На рисунке 13 показано изменение температуры образца полимера по длине *L*.



Рисунок 13 Изменение температуры образца по длине образца *L* после держателя

Средний квадрат напряжения электромагнитных флуктуаций определяется по средней температуре, при которых находятся электроды преобразователей.

#### Список литературы

- 1. Ивановский В.А. Диагностика состояния полимерных материалов на основе анализа их электромагнитных флуктуации.- Приборы, 2010, № 6, с.46-54.
- 2. Хинчин А.Я. Теория корреляции стандартных случайных функций.// Успехи математических наук, вып. 5, 1938.
- 3. Пат. 1746281 Российская Федерация, G 01 N 27/22. Способ определения дипольных моментов в полимерах/В.А. Ивановский, Ю.В. Зеленев; заявитель и патентообладатель Тамбовское ВВАИУ.- № 4841619; заявл. 25.06.90; опубл. 10.05.97. Бюл. № 31/2000.-3 с.
- 4. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е., переработ, и доп, М., «Высшая школа», 1971. 416 с. с илл. Перед загл. авт.: О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский.
- 5. Пат. 2332675 Р Ф, G 01 R 27/26. Способ определения диэлектрических характеристик полимерных систем заявл. 15.12.2006; опубл. 27.08.08. Бюл. № 24.
- 6. Пат. 2181200 Р Ф, G 01 N 25/20. Способ определения теплоемкости полимеров при постоянном давлении./ В.А. Ивановский, Ю.В. Зеленев, Т.В. Отмахова.- № 97111254/28; заявл.02.07.97; опубл. 10.04.02. Бюл. № 10.
- 7. Пат. 2180440 Р Ф, G 01 N 25/18. Способ определения коэффициента теплопроводности полимеров/№ 2000100440/28; заявл.06.01.00; опубл. 10.03.02. Бюл. № .

# ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИБОРА ИТС-LC-10 ПРИ РАБОТЕ С МЕРЗЛЫМИ ГРУНТАМИ

# E.S. Grechishcheva<sup>1</sup>, R.G. Motenko<sup>2</sup>

# 1 - Fundamentproekt, frozen soils test department, Moscow, Russia2 - MSU, geocryology department, Moscow, Russia

#### cryoerika@mail.ru

В настоящее время увеличиваются объемы строительства на севере, включающие объекты инфраструктуры месторождений нефти и газа. Многие месторождения расположены в зоне распространения многолетенемерзлых пород. Для проведения теплотехнических расчетов по прогнозированию и оценке развития территории с точки зрения опасных геокриологических процессов необходимо экспериментальное определение теплофизических характеристик грунтов в талом и мерзлом состоянии. В современной практике определения теплофизических свойств мерзлых грунтов получили широкое распространение несколько методов: метод стационарного теплового режима, метод цилиндрического зонда, метод регулярного режима. Эти методы применительно к мерзлым грунтам были опробованы и опробированы в середине XX века в разных исследовательских организациях. Специалистами Санкт-Петербургскго государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий был разработан метод монотонного разогрева/охлаждения, который несколько лет назад был впервые применен для исследования мерзлых грунтов. Было сконструировано 2 лабораторных прибора «ИТС-*λ*С-10» разных модификаций, на одном из которых проводятся определения теплофизических характеристик в ОАО «Фундаменпроект», а на другом – на кафедре геокриологии Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова.

В докладе приводится обобщение опыта использования прибора «ИТС-λС-10», выявлены некоторые методические особенности использования установки при работе с мерзлыми грунтами, проведен анализ получаемых результатов, а также указаны особенности интерпретации данных.

# Устройство для измерения теплопроводности

# Гусейнов Г. Г.

# ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия e-mail: guseinovgg@mail.ru

Описывается устройство для определения теплопроводности абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя.

Устройство содержит измерительный прибор и ячейку, снабженную сильфоном.

Прибор изготовлен из меди, содержит охранный элемент в виде пористого стакана, насыщенного термоэлектрическим материалом, за счет чего искусственно увеличена ее термоэлектрическая добротность и удельная чувствительность.

Ячейка состоит из дисков, изготовленных их стали, снабжена термопарами  $T_2$  и  $\Delta T$ , а для передачи давления - гибким фторопластовым сильфоном.

При измерении теплопроводности веществ под давлением, устройство помещается внутри автоклава, где и термостатируется с точностью ± 0,01°.

Устройство позволяет с погрешностью, не превышающей 1,2% исследовать теплопроводность газов, твердых тел, жидкостей, растворов, пористых материалов, насыщенных флюидами в интервале температур 100-700К и давлениях до 100МПа, включая окрестности фазовых переходов и критического состояния вещества.

#### Введение.

Развитие науки и производства нуждается в точных данных по теплофизическим свойствам веществ, находящихся в твердом, жидком и газообразном состоянии, в частности знание их теплопроводности. Для фундаментальной науки нужны очень точные данные для: составления уравнения состояния, выявления механизмов переноса тепла в твердых телах и жидкостях, изучению фазовых переходов 1-го и 2-го рода, исследованию размерных эффектов и.т.д. А для народного хозяйства нужны данные по новым веществам, а также данные по исследованным системам при высоких концентрациях, температурах и давлениях. Отсутствие данных связано с отсутствием универсальных высокоточных устройств измерения коэффициента И для теплопроводности.

Чтобы восполнить этот пробел нами были разработаны устройства для измерения теплопроводности широкого класса веществ: газов, твердых тел, жидкостей, жидких растворов, пористых материалов, насыщенных флюидами, расплавов, жидких несмешивающихся растворов различных концентраций, включая высокоагрессивные и электропроводящие жидкости.

В литературе имеются оригинальные монографии и статьи, в которых приводятся описания конструкций различных устройств для измерения теплопроводности. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Нас же, в первую очередь, интересовала погрешность определения коэффициента теплопроводности.

## Постановка задачи.

Цель исследования - создание высокоточного устройства, позволяющего определить коэффициент теплопроводности по абсолютному стационарному методу плоского горизонтального слоя для широкого класса веществ, газов, твердых тел, жидкостей, жидких растворов, пористых материалов, насыщенных флюидами, расплавов, жидких несмешивающихся растворов различных концентраций, включая высокоагрессивные и электропроводящие жидкости.

Абсолютный метод позволяет по результатам измерений вычислить величину коэффициента теплопроводности.

#### Конструкция устройства.

Предлагаемое устройство для измерения теплопроводности содержит измерительный прибор рис.1. и измерительную ячейку рис.4.

Предлагается устройство для измерения теплопроводности Рис.1.



Рис.1. Прибор для измерения теплопроводности:

1,4 - внутренний и наружный медные блоки; 2,5 - внутренний и наружный нагреватели; 3 - керамический охранный стакан, сообщающие поры, которой, насыщены металлом, полупроводником или окислом; 6 - "холодильник"; 7,8 - абсолютная (T) и дифференциальная (ΔT) термопары; 9 - фиксированный зазор; 10 – разрез керамического стакана.

В измерительном приборе (см. рис.1) размещен внутренний нагревательный блок 1 в форме цилиндра, с вмонтированным рабочим нагревателем 2. Нижняя торцевая поверхность блока 1 является рабочей поверхностью. Для ликвидации тепловых потерь через верхний торец и боковую поверхность на блок 1 надевается охранный стакан 3. На стакан 3 надевается наружный компенсационный блок 4 в форме стакана, с находящимся в нем компенсационным нагревателем 5. Медные блоки 1,4 и расположенный между ними охранный стакан 3 образуют поверхностную дифференциальную термопару медь – термоэлектрик - медь (1-3-4), которая регистрирует интегральную разность термоэдс – разность температур между внутренней и наружной поверхностями 3, и тем самым контролируют утечки тепла через охранный стакан 3. Нулевое значение сигнала в цепи дифференциальной термопары означает отсутствие потока тепла через охранный стакан 3.

В предлагаемом устройстве для создания однородного теплового потока внутренняя часть прибора 1 (см. рис.1) окружена охранным стаканом 3, изготовленная из термоэлектрического материала рис.2.



Рис.2. Пористый керамический охранный стакан, насыщенный веществом: 1 - "зерно"; 2 - межзеренное пространство; 3 - керамический охранный стакан, сообщающиеся поры, которой насыщены металлом, полупроводником или окислом.

Охранный стакан 3 представляет собой пористую матрицу, толщиной около 1 мм, которая насыщается жидкими растворами никеля или меди, с последующим восстановлением их до ионов непосредственно в порах матрицы-носителя (см. рис.2).

Никель и медь в порах матрицы окислялись, соответственно до закиси никеля (NiO) и закиси меди (Cu2O). Выбор этих материалов обусловлен тем, что они имеют высокую термоэдс, соответственно +240 и +1000мкв/град. [1], и в тоже время низкую теплопроводность [2].

В другом случае жесткая пористая матрица охранного стакана, имеющая взаимопроникающие поры, насыщалась под давлением расплавленным висмутом. Пористая матрица предварительно вакуумировалась и подогревалась до температуры плавления висмута.

Расплавленный висмут вводился под давлением в полости пористой матрицы.

Таким образом, охранный стакан представляет собой композиционный материал, содержащий термоэлектрик.

В качестве матрицы использовались пористые керамические материалы, а также пористый кремнезем, с размерами пор 5-100мкм. Создаваемые на основе пористых матриц композиты, наполненные металлами или полупроводниками, позволяют получать материалы, обладающие уникальными теплофизическими И термоэлектрическими свойствами. Заключенный внутри пор керамической матрицы метал или полупроводник образует сплошную проводящую сеть, приводящую к хорошей сквозной электропроводности образца, но существенно более низкой, чем у металла или полупроводника. Пористая матрица-стакан, насыщенная металлом, полупроводником или оксидом – термоэлектриком, имеет низкую теплопроводность [3], так как представляет собой гетерогенный материал [4,5], и в тоже время, обладает в паре с медью высокой термоэдс [1].

Как известно, основным критерием эффективности термоэлектрика является коэффициент термоэлектрической добротности [6]:

$$Z = (\alpha^2 \sigma) \lambda^{-1}, \qquad (1),$$

где  $\alpha$  - коэффициент термоэдс,  $\sigma$  - электропроводность,  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности.

Термоэлектрические материалы характеризуются и удельной чувствительностью (δ), которая определяется соотношением:

$$\delta = \alpha / \lambda . \tag{2}.$$

Таким образом, в работе из-за введения термоэлектрика в пористые матрицы произошло увеличение ( $\delta$ ) и (Z), за счет того, что коэффициент теплопроводности композита меньше, чем у полупроводника или у металла [2,3,4], и тем самым повышена эффективность применяемого термоэлектрика. Изготовление же охранного стакана не из композиционного материала, а из самих сплошных материалов (Bi, NiO, Cu<sub>2</sub>O и др.) малоэффективно из-за их низких механических свойств.

Уменьшение толщины охранного стакана 3 в измерительном приборе (см. рис.1), выходящем на нижнюю торцевую поверхность внутреннего нагревательного медного блока 1, являющейся рабочей поверхностью, позволяет уточнить границы площади эффективной рабочей поверхности. Она же способствует уменьшению температурных возмущений на торцевой – рабочей части прибора Рис.3, созданию однородного температурного поля, что позволяет увеличить точность определения теплопроводности этим прибором.



Рис.3. Изображение изотермических линий рабочих поверхностей приборов для измерения теплопроводности (сравнение), вид с торца: 1- константановый стакан; 2 – стакан из пористой керамики, насыщенный металлом или полупроводником; 3,4 - внутренний и наружный медные блоки;  $\Delta d1$  и  $\Delta d2$  - толщина константанового и керамического стаканов; T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> - изотермические линии рабочих поверхностей 1-го и 2-го приборов.

Из рис.3 видно, что всплеск температурных возмущений на изотермической поверхности  $T_2$  меньше, чем на поверхности  $T_1$ , что способствует созданию более однородного температурного поля.

#### Методика измерения теплопроводности.

Устройство работает следующим образом: при включении нагревателя 2, выделяемое им тепло, достигает охранного стакана 3, создает разность температур в термопаре 1-3-4, что соответствует возникновению разности термоэдс на его поверхностях. Термоэдс, снятая с термопары 1-3-4, поступает на гальванометр потенциометра Р348, и подается на ВРТ-3 (высокоточный регулятор температуры). ВРТ-3 автоматически подбирает мощность нагревателя 5 в блоке 4, и добиваемся, отсутствия градиента температуры на 3 и компенсации потерь тепла от блока 1 через стакан 3. Таким образом, тепло, выделяемое нагревателем 2 (см. Рис.1), последовательно проходит сверху вниз, через слой исследуемого вещества, расположенного между нижним торцом прибора и "холодильником", в сторону "холодильника" 8. В результате этого, на слое исследуемого вещества возникает градиент температуры ( $\Delta T$ ), который оценивали при помощи дифференциальной термопары (см. рис.1). Зная толщину образца (L), эффективную рабочую поверхность измерительного прибора (S), мощность внутреннего нагревателя, прошедшую через образец (Р), перепад температуры в слое исследуемого вещества (ΔT), коэффициент теплопроводности (λ) оценивали при помощи закона Фурье по формуле стационарного метода для плоского горизонтального слоя:

$$\lambda = \mathbf{P} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \Delta \mathbf{T}^{-1} \tag{3},$$

где  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности раствора, Вт/(м·К); Р - мощность внутреннего нагревателя, прошедшая через раствор, Вт; L - толщина слоя раствора, м; S эффективная рабочая поверхность, м<sup>2</sup>;  $\Delta$ T - перепад температуры в слое раствора, К. При оценке перепада температуры на слое исследуемого вещества (раствора) учитывалось падение температуры на толщине металла, от концов термопары (от спая) до рабочих поверхностей "горячей" и "холодной" пластин устройства для измерения теплопроводности:

$$\Delta T = \Delta T_{\mu_{3M}} - \Delta T_{M} \tag{4},$$

где  $\Delta T_{изм}$  - перепад температуры, измеренный дифференциальной термопарой,  $\Delta T_{M-}$  перепад температуры по толщине металла.

Температуру определяли при помощи медь - константановых термопар, которые индивидуально градуировались по образцовому платиновому термометру сопротивления.

В эксперименте определяли среднюю теплопроводность.

Работу устройства проверяли проведением контрольных измерений теплопроводности эталонных веществ - дистиллированной воды и плавленого кварца. Сравнение результатов, полученных нами, со стандартными справочными данными показало, что в пределах точности эксперимента  $\pm 1,1\%$  они совпадают, что свидетельствует о надежности экспериментальной установки и достоверности полученных данных.

При помощи описанного выше прибора можно измерять теплопроводность твердых тел и газов, не агрессивных по отношении к меди.

Погрешность измерения коэффициента теплопроводности на этом устройстве, при исследовании теплопроводности газов и твердых тел не превышает ±1.2%.

#### Конструкция измерительной ячейки.

При исследовании теплопроводности агрессивных жидких растворов и пористых материалов, насыщенными флюидами применяли специальную ячейку рис.4.



Рис. 4. Ячейка для измерения теплопроводности (сталь 12Х18Н10Т):

7- верхняя – "горячая" пластина; 8-нижняя пластина – "холодильник"; 9-боковая стенка (перемычка); 10-кольцо-ободок; 11-полость для исследуемого вещества; 12вывод (газа или жидкости); 13,14-вентили; 15-гайка; 16-штуцер; 17,18 – капилляры из нержавеющей стали 12X18H10T; 19- щель; 20- впуск (газа или жидкости); 21, 22абсолютная (T<sub>2</sub>) и дифференциальная ( $\Delta$ T) термопары.

Измерительная ячейка рис. 4 состоит из двух металлических дисков 7 и 8, изготовленных из однородного металла (сталь 12Х18Н10Т), являющейся эталонным материалом по теплопроводности, в которые размещены термопары T<sub>2</sub> и ΔT.

Изготовление ячейки из стали 12X18H10T связано с тем, что она обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах [6].

Верхний диск условно называется "горячей" пластиной, а нижний - "холодильником". Боковая стенка "горячей" пластины измерительной ячейки 9 имеет продолжение и условно называется перемычкой. Термопара T<sub>2</sub> показывает температуру "холодильника", а термопара ΔT – перепад температуры в слое исследуемого вещества. Фиксированный зазор между измерительными пластинами создается за счет высоты перемычки 9, соединяющей их. В зазор 11 образуемый "горячей" 7 и "холодной" 8 пластинами и перемычкой 9 помещается исследуемое вещество. Заправку ячейки исследуемым раствором, расплавом, газом производили по каналам, находящимся в "холодильнике", и выходящим в пространство, образованное "горячей" и "холодной" пластинами и перемычкой.

При измерении теплопроводности исследуемое вещество полностью герметизировано в зазоре между пластинами и перемычкой. Это исключает контакт исследуемого вещества с термометрическими устройствами и нагревателями. Для предотвращения измерительных пластин ячейка выполнена разгруженной деформации от одностороннего давления. Измерительная ячейка рис.4. размещается под измерительным прибором рис.1, зажимаясь прессом, приводится в плотный тепловой контакт с ней рис.5 и помещается в автоклав рис.6.



Рис. 5. Устройство для измерения теплопроводности (собранный) –

измерительный прибор с ячейкой для измерения теплопроводности. Измерительный прибор изолирован от ячейки тонким слоем диэлектрика – фторопластом-4, толщиной 10<sup>-5</sup> м. В этом случае термопары располагались в отверстиях, просверленных строго горизонтально к рабочей поверхности ячейки. Погрешность определения теплопроводности на этом устройстве не превышает ± 1,2%, в широкой области параметров состояния.

В собранном виде устройство для измерения теплопроводности изображено на рис.5. При измерениях под давлением устройство помещается внутрь автоклава - рис.6, где и создаются необходимые давления. Давление в автоклаве создавали очищенным инертным газом – аргоном (при давлении до 15МПа). Большие давления создавали при помощи термокомпрессора, за счет ожижения газа и его последующего расширения в свободный объем.



Рис. 6. Принципиальная схема установки для создания давления:

1 - баллон с аргоном; 2,3,13 – вентили; 4 – образцовый манометр (МО); 5 – устройство для измерения теплопроводности; 6 – автоклав; 7 – система очистки аргона; 8 – сильфон из фторопласта - 4; 9 – камера высокого давления с дифференциальным сильфоном; 10 – термокомпрессор (сосуд с ожиженным аргоном); 11 – нагреватель; 12 – сосуд с жидким азотом.

Таким образом, за счет применения в измерительном приборе охранного стакана одновременно обладающего и свойствами теплоизолятора, и в то же время, имеющего высокую термоэдс в паре с медью, позволило повысить точность определения теплопроводности этим прибором, что и отличает его от существующих устройств.

Применение же отдельной ячейки позволяет измерять этим устройством большой спектр веществ в широком интервале параметров состояния.

Устройство не имеет аналогов у нас в стране и за рубежом.

На ней исследованы теплопроводность эталонного материала - воды, водных растворов кислот и щелочей, пористых сред, насыщенных флюидами, проведены прецизионные измерения теплопроводности пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, и обнаружен максимум теплопроводности в критической области, что говорит о высокой точности устройства.

#### Выводы:

Разработано высокоточное измерительное устройства для определения коэффициента теплопроводности, состоящее из измерительного прибора и ячейки.

Измерительный прибор изготовлен из меди и пористого материала, насыщенного термоэлектриком.

Контроль тепловых потерь прибора, от внутреннего нагревательного блока, осуществляется охранным – пористым стаканом, насыщенным термоэлектриком.

Ячейка изготовлена из однородного металла – эталонного материала теплопроводности (сталь 12X18H10T), и содержит фторопластовый сильфон.

Исследуемое вещество размещается внутри ячейки и не контактирует с электроизмерительными и термометрическими частями установки.

Устройство расширяет функциональные возможности метода плоского горизонтального слоя, позволяет измерять теплопроводность агрессивных и электропроводящих жидких растворов, пористых сред, насыщенных флюидом в интервале температур 100-700К и давлениях до 100МПа, включая области в непосредственной близости от фазовых переходов и критического состояния вещества.

#### Библиографический список:

- 1. Геращенко О.А., Федоров В.Г. Тепловые и температурные измерения Справочное руководство. Киев: Наукова Думка, 1965. 304с.
- 2. Амирханов Х.И. Исследование теплопроводности закиси меди. // Изв. АН АзССР, 1946, т.12, № 4, с.3-22.
- 3. Чиркин В.С. Теплопроводность промышленных материалов. М.: Государственное научно техническое издательство машиностроительной литературы, 1962. 247с.
- 4. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264с.
- 5. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 247с.
- 6. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. 188с.
- 7. Сухотин А. М., Зотиков В.С. Химическое сопротивление материалов. Ленинград: Химия, 1975. - 345с.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ В БОЛГАРИИ

## Н. Начев, М. Василев, Н. Атанасов

#### Технический университет, София, Болгария

#### nachev\_46@abv.bg

Анализ переспективной потребности в тепливе и энергии и возможности ее покрытия приводит и выводу, что в условиях уже наметившегося дефицита некоторых видов органического топливо возникла необходимость перехода и энергетике нетрадиционных источников энергий как солнечную, ветровую и геотермальную энергии.

Мира энергия направлена в полной мере использовать возобновляемые источники энергии. Как видно из направлений нашей энергетической политики, Болгарии показали большой интерес к развитию своих энергетических ресурсов, в том числе геотермальной энергии. Там был достигнут значительный прогресс в области государственной политики стимулирования производства электроэнергии ИЗ возобновляемых источников энергии. Мероприятия по поддержке и финансировании условиях. В 2007 году был принят новый закон о возобновляемых источниках энергии, альтернативных источников энергии и биотоплива. В соответствии с последними изменениями в Законе о воде, налоги на использование termominralnite результаты зависят как от скорости потока и температуры воды из родника. Учитывая политику и потенциал Болгарии, термальных вод найдет все больше и больше широко используется в качестве охлаждающей жидкости или органов, работающих в различных областях теплотехники.

Геотермальные источники в Болгарии около 150 в ряд, из которого добычи геотермальной энергии 50, с доказанными мощностью 470 MW. Большая часть воды низкая в диапазоне 25 ÷ 90 °C. Те, у кого температура выше 90 °C в 4% от общего потока. В стране захватили только часть тепловой потенциал открытий воды. Вместе с прогнозными ресурсами, общего потока термальной воды может доходить до 6 000 l/s. Использование термальных вод и интересную информацию о термодинамических свойств. В работе исследованы теплоемкость и давление насыщения в зависимости от минерального состава воды в источниках: КОМ, Горна Баня, Хисар и Девин. Исследование было проведено в изохорное нагревание и отчетности, повышение температуры с ростом давления в 1 bar.

Источники минеральных вод

На рынке питьевой минеральной воды в Болгарии становится все богаче. Есть и существующими и новыми брендами. В таблице ниже приведены химический состав некоторых имеющихся в продаже минеральных вод (Источник: Минеральные Воды http://www.bb-team.org/articles/2868\_mineralna-voda)

Состав		Ка	атион	ы (mg	;/l)				Ани	юны (1	mg/l)			Общая
Бренд	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{K}^+$	Li <sup>+</sup>	F	Cl-	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO3 <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> -	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -	pН	минерализация (mg/l)
Горна баня	40,7	1,6	-	-	0,3	0,01	0,2	2,6	29,6	30	67	4,5	9,5	161
Девин	65,5	1,59	0,01	0,01	1,59	0,046	4	3,5	20,6	24	85,4	-	9,4	255
Банкя	68,1	3,4	- 1	_	0,56	-	0,5	8,2	62,1	18	61	-	9,3	256
Хисар	62,3	3,4	-	-	1,04	-	5	8	28,4	-	109,8	1,1	8,9	276
Водица	35,3	43,1	-	23,8	3,9	0,01	0,6	27	57,6	-	228,8	22,9	7,6	443
Тракия	111,6	22,9	0,05	2,9	3	0,02	0,6	26,3	122	-	183,1	24,2	8	497
Извор	69	38,5	-	24,5	5,8	-	0,4	62,8	29	-	286,8	-	7,6	537

Главной особенностью минеральных вод в Болгарии различных растворенных минералов в них. В качестве общих показателей отметил концентрации фторидов, гидро-и ионы натрия, значительное количество мета кислоты, высокую чистоту воды в условиях неорганических ионов азота, их стабильность во времени и высокой скорости потока и температуры, что делает их широкое применение не только лечение, но и их потребления в других областях.

# Минеральная вода Ком

Деревня Бързия расположен в северо-западной Болгарии, Монтана. Минеральная вода поднимается для разделения гранитного реку над деревней. До проведения гидрогеологических исследований и бурения на месторождении было несколько холодной минеральной воды с небольшим потоком (0,01÷0,02 l/s) и температуре 13 °C. Минеральная вода из трещин в палеозойских гранита. У нее был высокий pH > 9, и запах сероводорода, содержание микроэлементов, характерный для оксидов условиях - F, Ge, Ga и другие. После прохождения скважины № 1 природные источники пересыхают. В 1966 году ПИВС "Водпроект" гидрогеологические исследования, проведенного в дренажную площадь поля, передавая скважины № 1 на кота (+504,46) с глубины 425 m. Это бурения и санитарно-защитная зона расположена на Бързия. Общественная собственность является собственностью муниципалитета Берковица. Общий годовой объем оперативных ресурсов определены в объеме 21 600 m<sup>3</sup> минеральной воды, Ежедневная поток жизни от 1,0 l/s и пиковой оперативного потенциала 2,5 l/s за 250 дней в году, но не менее 12000 m<sup>3</sup> минерального воды.

Табл. 4

Состав		Катионы (mg/l)							Ани	оны (r	ng/l)			Общая
Бренд	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{K}^+$	Li <sup>+</sup>	F-	Cl-	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO32-	HCO <sub>3</sub> -	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -	pН	минерализация (mg/l)
Ком	48,0	2,02	0,01	0,10	0,89	0,10	2,13	6,74	36,62	30	39,66	6	9,3	262

# Минеральная вода Горна баня

Горнобанские минеральные воды, известные с древних времен является естественным чистой, прозрачной, без цвета и запаха, с минимальным содержанием фтора и слабо минерализованная. Это один из естественных водоемов в Болгарии с самой низкой соленостью(161 mg/l) и низкими содержанием фтора (0,2 mg/l).

Табл. 2

		Катионы (mg/l)							A	ионы	(mg/l)			Общая	
Состав Бренд	$Na^+$	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{K}^+$	Li <sup>+</sup>	F	Cl-	SO4 <sup>2-</sup>	CO3 <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> -	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pН	минерализация (mg/l)	
Горна баня	40,7	1,6	-	-	0,3	0,01	0,2	2,6	29,6	30	67	4,5	9,5	161	

Высокотемпературных (42 °C), сульфат натрия водой, щелочные, минеральные воды из Горна Баня имеет антитоксическое, противовоспалительное склероз antigerontologichno и действий. Его низкая минерализация и соответствующие натрия (38 mg/l) определяет его благотворное влияние на желудочно-кишечные, почечные, урологические, гепатобилиарной и других заболеваний.

Минеральная вода Девин

"Девин минеральная" вода, которая поднимается с глубины 700 m при температуре 44 °C, в зоне недалеко от города Девин, находится в Родопах. Она разливается на поверхность сразу после нее, когда возникают еще горячий. Девин минеральной электронной слабоминерализованная (255 mg/l) и подходит для повседневного использования.

Состав		Катионы (mg/l)							A	нионы	(mg/l)			Общая
Бренд	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	$\mathbf{K}^+$	Li+	F-	Cl-	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO32-	HCO <sub>3</sub> -	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -	pН	минерализация (mg/l)
Девин	65,5	1,59	0,01	0,01	1,59	0,046	4	3,5	20,6	24	85,4	-	9,4	255

Вода характеризуется гипер-гидрокарбонатная, и фтористый натрий. Содержание микроэлементов изучены и значения параметров радиологической в пределах нормы для минеральной воды. Вода имеет стабильные физические свойства и химический состав.

Минеральная вода Хисар

На курорте хлестала 22 источников, расположенных на небольшой площади. Вода из источников, различных физико-химических характеристик и температура колеблется от 41 до 52 °C. Этот факт является уникальным не только для Болгарии, но и для всего мира. Все воды бесцветные, низкой минерализацией, высокой щелочной и низкой твердостью. Количества ресурсов достаточно велики - 62,1 l/s. Вода из всех источников относится к категории низкого минерализованных термальных вод. Источники в населенных пунктах и скважины бурятся. Глубина скважин составляет от 300 до 600 m, а водосбора составляет от 4 до 32 m.

Табл. 5

Табл. 3

	Катионы (mg/l)						A	ионы	(mg/l)			Общая			
Состав Бренд	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{K}^+$	Li+	F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				HCO <sub>3</sub> -	pН	минерализация (mg/l)		
Хисар	62,3	3,4	-	-	1,04	-	5,0	8,0	28,4	-	109,8	1,1	8,9	276	

Экспериментальная установка

Для проведения экспериментальных исследований используется установка, которая обсуждается в [10]. На рис. 1 показана принципиальная схема. Метод прямого нагрева. Вода пройти тестирование бутылках, а не взяты непосредственно из источников.



Рис. 1 Электрические схемы

- 1 Выключатель питания
- 2-Ватметр
- 3 Аварийный термостат
- 4 Электронный термостат
- 5 Контактор
- 6 Нагреватель
- 7 Терминал

Изменение температуры при изохорного нагреве

Исследуется изменение температуры при изохорного нагрева и повышения давления в 1 bar, различных источников

В таблицах 6, 7, 8 и 9 приведены результаты, где:

t<sub>н</sub> – начальная температура воды перед тепла, °С;

 $t_{\kappa}$  – конечная температура воды после системы отопления и баланс температуры воды в установке,  $^{\rm o}\!C;$ 

 $\Delta t$  – изменение температуры ( $t_{\rm K} - t_{\rm H}$ ), °C;

р<sub>н</sub> – начального давления, bar;

р<sub>к</sub> – конечное давление, bar;

 $\Delta p$  – изменение давления ( $p_{\kappa} - p_{H}$ ), bar.

					1	аол. о ком
Количество испытаний	$p_{\rm H}$	рк	Δp	t <sub>H</sub>	t <sub>ĸ</sub>	$\Delta t$
N₂	bar	bar	bar	°C	°C	°C
1	1,0	2,0	1,0	24,0	28,1	4,1
2	2,0	3,0	1,0	28,1	30,0	1,9
3	3,0	4,1	1,1	30,0	32,4	2,4
4	4,1	5,0	0,9	32,4	33,6	1,2
5	5,0	6,0	1,0	33,6	35,3	1,7

Табл. 6 Ком

Табл. 7 Горна баня

Количество испытаний	p <sub>H</sub>	рк	Δp	t <sub>H</sub>	t <sub>ĸ</sub>	Δt
N₂	bar	bar	bar	°C	°C	°C
1	1,0	2,0	1,0	26,4	30,1	3,7
2	2,0	3,0	1,0	30,1	32,2	2,1
3	3,0	4,0	1,0	32,2	33,9	1,7
4	4,0	5,0	1,0	33,9	35,7	1,8
5	5,0	6,0	1,0	35,7	37,1	1,4

Табл. 8 Девин

Количество испытаний	$p_{\rm H}$	рк	Δp	t <sub>H</sub>	t <sub>ĸ</sub>	$\Delta t$
N₂	bar	bar	bar	°C	°C	°C
1	1,0	2,0	1,0	27,6	31,4	3,8
2	2,0	3,0	1,0	31,4	33,5	2,1
3	3,0	4,0	1,0	33,5	35,0	1,5
4	4,0	5,0	1,0	35,0	36,7	1,7
5	5.0	6.0	1.0	36.7	38.2	1.5

Табл. 9 Хисар

Количество испытаний	$p_{\text{H}}$	рк	Δp	t <sub>H</sub>	tк	Δt
N₂	bar	bar	bar	°C	°C	°C
1	1,0	2,0	1,0	25,8	29,7	3,9
2	2,0	3,0	1,0	29,7	31,8	2,1
3	3,0	4,0	1,0	31,8	33,6	1,8
4	4,0	5,0	1,0	33,6	35,3	1,7
5	5,0	6,0	1,0	35,3	37,0	1,7

В приведенной ниже таблице сравниваются результаты для изменение температуры в водой. Сравнить повышение температуры различных минеральных вод, в то же диапазоне давления.

Табл. 10 Сводка результатов

Бре	енд воды	Ком	Горна баня	Девин	Хисар				
$p_{\rm H}$ , bar	$p_{\kappa}$ , bar		Δt, °C						
1	2	4,1	3,7	3,8	3,9				
2	3	1,9	2,1	2,1	2,1				
3	4	2,4*	1,7	1,5	1,8				
4	5	1,2*	1,8	1,7	1,7				
5	6	1,7	1,4	1,5	1,7				

Изобарная удельная теплоемкость

Данные, полученные для теплоемкости оценены и представлены в зависимости для интерполяции интервале  $30 \div 60$  °C, как функции (1) температуры следующим образом:

	$c_p = a + b.t, KJ/KgK$	(1)
-	Ком	a = 3,801; b = 0,00508
-	Горна баня	a = 3,869; b = 0,00476
-	Девин	a = 3,836; b = 0,00453
-	Хисар	a = 3,729; b = 0,00618

Температура в °С.

Заключение

Результаты показывают, что:

1. Изменение температуры и повышения давления в 1 bar почти то же самое для изученных источников (разница составляет до 0,3 °C);

2. Удельная теплоемкость изменения, хотя и меньше, чем состав вод и их минерализации.

Список литературы

1. Александров, А.А Топлоенергетика № 10, 1997 г.

2. Александров, А.А Топлоенергетика № 9, 1998 г.

3. Бояджиева, К., Христов, Х., Христов, В., и В. Тошев: Доклад за актуалното състояние на използването на геотермална енергия в България (2006-2010). Световен конгрес по геотермална енергия, 2010, Бали, Индонезия, 25-29 април 2010 (2010) (на английски).

4. Владева., Л. и Костадинов, Д.: Български питейни минерални води, I част, М-8-М, S.стр.175, (1996)

5. Владева.,Л , Минералните води на България, блог (http://mineralnivodi.wordpress.com/)

6. Владева.,Л , Минералните води от региона на Казичене, блог (http://mineralnivodi.wordpress.com/)

7. Владева., Л , Характеристика и оценка на балнеологичните ресурси в югозападна България – физико-химични показатели и лечебно профилактични възможности, блог (http://mineralnivodi.wordpress.com/)

8. Йовчев.Й. (ред.): Тектонична структура на България, Издателство Техника. pp.558 (1971).

9. Начев Н., Топлофизични свойства на вода при атмосферно налягане, Топлотехника за бита, кн.4, 2005 г.

10. Начев Н., Атанасов Н., Стенд за изохорно загряване на флуиди, Машини, технологии и материали, бр. 7, 2010

11. Петров. П., и колектив: Преоценка на хидрогеотермалните ресурси на България, доклад изготвен за Министерство на околната среда, Национален геофонд, София, България (1998).

12. Сертификат №10 от 30.07.2004 за постоянния състав на минерална вода DEVIN, издаден от Министерството на здравеопазването

13. Сертификат №11 от 02.07.2002 за постоянния състав на минерална вода Хисар, издаден от Министерството на здравеопазването

14. Сертификат №17 от 26.06.2006 за постоянния състав на минерална вода КОМ, издаден от Министерството на здравеопазването

15. Сертификат №5 от 23.11.2009 за качеството на минерална вода Горна баня, издаден от Министерството на здравеопазването

16. Щерев. К, Минералната вода Сапарева баня сп. Водно дело, бр. 5/6'2007, стр.26-31

17. Щраков.С, Геотермална енергия, лекция, дисциплина "Възобновяеми енергийни източници", ЮЗУ "Неофит Рилски"

18. Национална дългосрочна програма за насърчаване използването на възобновяемите енергийни източници 2005 – 2015 г.

19. http://www.bb-team.org/articles/2868\_mineralna-voda

# МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ

## И.В. Савченко, С.В. Станкус

## ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

#### savchenko@itp.nsc.ru

Исследованию транспортных свойств металлов в жидком состоянии посвящено много работ [1], тем не менее, противоречивость экспериментальных данных делает актуальным поиск новых подходов к измерению коэффициентов теплопроводности и температуропроводности. Для исследования температуропроводности твердых материалов в последние годы широко используется метод лазерной вспышки [2].

Попытки применить этот метод для экспериментов с расплавами до настоящего времени не увенчались успехом. Оставались нерешенными некоторые методические вопросы, связанные с созданием измерительной ячейки, которая обеспечивает однородный и плоскопараллельный слой жидкости известной толщины, а так же с разработкой математической модели, которая описывает распространение теплового импульса в сложной геометрии ячейки при наличии слоев разнородных материалов.

Предложенная нами конструкция измерительной ячейки и методика ее заполнения позволяют, создать однородный, плоскопараллельный слой расплава известной коэффициенты толщины, разработанный пакет программ рассчитывать а теплопроводности температуропроводности. Поскольку обратная И залача теплопроводности ,для данного случая, не имеет аналитического решения, обработка результатов проводилась численно. Решалась прямая задача теплопроводности при заданных свойствах материала, и вариацией коэффициента температуропроводности достигается наилучшее совпадение расчетной и опытной термограмм. Подробное описание математической модели и конструкции измерительной ячейки представлено в проводилась Апробация методики измерений на сертифицированной [3]. экспериментальной установке LFA – 427 [4] в опытах с расплавами индия и ртути. Детальный анализ измерений теплопроводности погрешности И температуропроводности показал, что она не превышает 2-5%. В пределах суммарных погрешностей измерений полученный нами коэффициент теплопроводности ртути при комнатной температуре совпадает со всеми литературными данными, которые нам удалось обнаружить, и лишь на 1,5% ниже наиболее надежных рекомендаций [5]. Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО PAH №25.

#### Список литературы:

- 1. Mills K.C., Monaghan B.J., Keene B.J. Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals // Intern. Mater. Rev. 1996. Vol. 41, № 6. P. 209-242.
- Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32, № 9. – P. 1679-1684.
- Станкус С.В., Савченко И.В. Методика измерения теплопроводности и температуропроводности металлических расплавов методом лазерной вспышки / Методика. ГСССД МЭ 202 – 2012. – М.: Стандартинформ, 2012. – 43 с.
- 4. http://www.ngb-ta.ru/ru/products/detail/pid,24.html
- 5. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фомин Л.П. и др. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 311 с.

# МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОРМЫ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

# Ю.И. Азима

#### Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

#### juia@yandex.ru

В докладе представлен один из подходов к проектированию методов измерения теплофизических свойств (ТФС), в котором *не используется решение краевой задачи теплопроводности*. Это позволило упростить получаемые методы за счет исключения необходимости в нахождении математического описания температурного поля модели объекта исследования во временной области или в области комплексного переменного, выражения из него искомой тепловой величины и поддержания соответствующих краевых условий в процессе измерения. Данный подход основан на выполнении интегральной формы представления уравнения теплопроводности (ИФУТ), в которой интегральные по координате параметры определяются по приближенным формулам на базе интерполяционного многочлена Лагранжа заданной степени.

Необходимо отметить, что, впервые, одномерное линейное уравнение теплопроводности в интегральной форме было использовано в работах акад. А. Н. Тихонова и акад. А.А. Самарского для построения интегро – интерполяционным методом консервативных разностных схем при численном решении различных задач математической физики.

В докладе рассмотрены разработанные методы измерения ТФС на основе данного подхода: теплопроводности – в диапазоне  $\lambda$ =10...600 Вт/м·К для образцов в виде пластины или диска толщиной до 2мм (*при нормальных условиях и в широком интервале температур*), – низкотеплопроводных материалов для образцов в виде цилиндра и полуограниченного тела, – теплозащитных покрытий жаропрочных сталей; комплекса теплопроводность объемная теплоемкость. Кроме того, данный подход позволил создать простой в реализации *метод измерения количества тепла*, который был использован в разработанных методах измерения ТФС. Все представленные методы учитывают в аналитическом виде неодномерность температурного поля в образце, его тепловые потери, имеют простые расчетные формулы, предусматривающие приборную техническую реализацию.

Приводятся результаты исследований. разработанных методов на непрерывных и дискретных моделях образца и измерительной ячейки. Наибольшее применение получил метод измерения теплопроводности высокотеплопроводных материалов. На его основе были разработаны различные модели измерителя теплопроводности для диапазона 14...400 Вт/м·К, одна из которых была аттестована на НПО «Дальстандарт» с погрешностью 7 %. В качестве образцовых мер теплопроводности использовались: ст.12Х18Н10Т, низкоуглеродистая сталь, молибден МЧВП и медь М1.

Данные приборы были внедрены на более 20 предприятиях и НИИ бывшего СССР для измерения и контроля теплопроводности новых высокотеплопроводных материалов с целью повышения эффективности и сокращения сроков разработки технологий изготовления из них деталей радиотехнического назначения (подложки, многослойные керамические платы и др.), для осуществления технологической отбраковки, а также при разработке отраслевых стандартов по конструированию керамических коммутационных плат и конструктивно-технологической отработке изделий для предприятий отрасли.

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ЖИДКИХ ЗЕОТРОПОВ

#### Ю.А. Лаптев, А.К. Ушакова, О.Б. Цветков

## Институт холода и биотехнологий СПБ НИУ ИТМО

#### max\_iar@gunipt.spb.ru

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 11-08-00337.

Многокомпонентные холодильные агенты – приоритетные рабочие вещества современной низкотемпературной техники. Зеотропная смесь гидрофторуглеродов R32 и R134a – заменитель широко распространенного холодильного агента R22, срок применения которого заканчивается в 2020 году. Первоначально смесь содержала 30 % хладагента R32, затем, с целью обеспечения пожаробезопасности, был рекомендован состав с 25 % R32. Использование смеси не требует значительных изменений в конструкциях компрессоров и теплообменников, причем давление и температура на выходе из компрессора для данной смеси несколько ниже, чем у R22 [1–3].

Экспериментальные исследования теплопроводности растворов немногочисленны, требуют сложных и дорогостоящих экспериментальных стендов, весьма трудоемки. Вместе с тем для расчета и прогнозирования теплопроводности многокомпонентных рабочих веществ необходима достоверная информация о теплопроводности их компонентов, что в конечном итоге определяет точность данных о смесях.

Теплопроводность жидкой зеотропной смеси хладагентов R32 и R134a изучена стационарным методом коаксиальных цилиндров. К достоинствам данного метода можно отнести: хорошую теоретическую разработанность; его универсальность, которая позволяет измерять теплопроводность жидкостей и газов до температур 650 К и давлений в десятки мегапаскалей; а также компактность измерительной ячейки и удобство ее термостатирования.

Два вертикальных коаксиальных цилиндра из электролитической меди, разделены зазором 0,22 мм, который обеспечивали восемь фторопластовых штифтов по концам внутреннего цилиндра. Провода нагревателя и термопар размещались в капиллярах специального монтажного узла измерительной ячейки. Для уменьшения утечек теплоты с торцов внутреннего цилиндра служили фторопластовые пробки. Бифилярно намотанный нагреватель создавал равномерный теплового потока по всей длине внутреннего цилиндра. Перепад температур в слое вещества измеряли трехспайной медь-константановой термопарой, дополнительные отпайки которой позволяли измерять абсолютные температуры обоих цилиндров. Для градуировки термопар «по месту» использовали образцовый платиновый термометр сопротивления ПТС-10, аттестованный в институте метрологии им. Д.И. Менделеева. Тепловая инерция наружного медного цилиндра массой более 20 кг совместно с системой автоматического регулирования обеспечивали стабильность поддержания температуры не хуже 0,005 °C. Вакуумирование гидравлической системы установки проводили форвакуумным насосом ВН-461М и высоковакуумным насосом марки Н-0,0025-2. Требуемое давление создавали тепловым мультипликатором и измеряли образцовым манометром марки МО класса 0,16 и цифровым измерительным преобразователем давления типа ИПДЦ класса 0,06. Для электрических измерений использовали полуавтоматический потенциометр типа РЗ63/1 класса 0,001. Для исключения паразитных термо-э.д.с. соединение проводов с потенциометром осуществлялось через бестермоточный переключать БП-220. Нормальный элемент и образцовые катушки сопротивления измерительной системы термостатировали в масляной ванне при температуре (20±0,2) °C.

Для аттестации экспериментальной установки в интервале температур 293–403 К выбраны: толуол (марки «ЧДА»), гелий и аргон особой чистоты (99,99 % основного вещества) и жидкий и газообразный хладагент R22 (99,9 % дифторхлорметана). Опыты проводили по изобарам. Для контроля конвективных искажений молекулярного переноса в слое исследуемого вещества измерения проводили при различных перепадах температур.

При расчете экспериментальных значений теплопроводности вводились поправки. Учитывали искажение температурного поля в цилиндрическом слое жидкости, перепады температур в стенках цилиндров и защитных капилляров, потери теплоты конвекцией, радиацией и с торцов внутреннего цилиндра.

При расчете погрешности учитывали случайную ошибку, неисключенный остаток систематической погрешности и погрешности отнесения по температуре, давлению и концентрации (для смесей) [4]. Суммарная относительная погрешность коэффициентов теплопроводности оценена в ±2,5 %.

Образцы хладагентов R32 и R134a предоставлены Государственным институтом прикладной химии (Санкт-Петербург) и содержали соответственно 98,9 % и 99,1 массовых процентов гидрофторуглеродов.

Получены экспериментальные значения теплопроводности хладагентов R32, R134a, их смеси для температур до 352,46 К и давлений до 6 МПа. В табл. 1 приведено сравнение полученных в данной работе экспериментальных значений теплопроводности жидкого хладагента R134a в с результатами исследований [5–10].

Таблица 1

<i>Т</i> , К	Расхождение $\delta = 100(\lambda_{abt} - \lambda_{3cc})/\lambda_{3cc}$ , % от литературных источников					
	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
294,28	0,2	2,6	1,9	2,0	2,5	-0,9
305,04	-0,2	4,5	1,7	-	2,3	-1,1
333,95	-3,4	7,1	2,1	-	-2,1	0,3
352,46	-6,8	12,2	1,6	-	-10,2	-0,4

Сопоставление полученных экспериментальных значений теплопроводности жидкого R134a с литературными данными

#### Список литературы

1. Xiao Feng, Yong-Zhang Yu, Li-L- Zhou A study on the alternative Refrigeration, for HCFC22// Proc. of Intern. Congress «CFCs. The Day After», Padova, 21-23 Sept. 1994. – P. 259-266.

2. Железный В.П., Семенюк Ю.В. Рабочие тела парокомпрессорных холодильных машин: свойства, анализ, применение. – Одесса: Фенікс, 2012. – 420 с.

3. Kenneth E., Hickman Ph.D. Redesigning Equipment for R-22 and R-502Alterntives// ASHRAE Journal. – 1994. – P. 42-47.

4. Цветков О.Б. Теплопроводность холодильных агентов. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. – 220 с.

5. Tillner-Roth R., Krauss R. Extended thermophysical properties of R134a// Tables and diagrams for the refrigeration industry. – IIR, Paris 1995. – 31 p.

6. Железный В.П., Лясота Л.Д., Потапов М.Д. Поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность хладагента R134a на линии кипения и в жидкой фазе// Холодильная техника. – 1991. – № 7. – С. 11-12.

7. Gross U., Y.W. Song Y.W., Hahne E. Thermal conductivity of the new refrigerants R134a, R152a, and R123 measured by the transient hot-wire method// Int. J. Thermophys. – 1992. – Vol. 13,  $N_{2}$  6. – P. 957-983.

8. Gurova A.N., Mardolcar U.V., Nieto de Castro C.A. The thermal conductivity of liquid 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC 134a)// Int. J. Thermophys. – 1997. – Vol. 18, № 5. – P. 1077-1087.

9. Laesecke A., Perkins R.A., Nieto de Castro C.A. Thermal conductivity of R134a// Fluid Phase Equilibria. – 1992. – Vol. 80. – P. 263-274.

10. Thermodynamic and transport properties of some alternative ozone safe refrigerants for industrial refrigeration equipment: studies in Belarus and Ukraine/ A.J. Grebenkov, V.P. Zhelezny, P.M. Klepatsky, O.V. Beljajeva, Yu.A. Chernjak, Yu.G. Kotelevsky, B.D. Timofeev// Int. J. Thermophys. – 1996. – Vol. 17, No 3. – P. 535-549.

# ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО И МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

## А.Г. Филатова, А.Г. Дивин, П.С. Беляев, Д.А. Дивина, М.А. Дерябина, М.А. Петрашева

#### ФГБОУ ВПО Тамбовский Государственный Технический Университет

#### Filang90@mal.ru

Зависимость теплофизических характеристик жидких полимерных материалов от скорости сдвига может быть весьма существенной [1], и в этом случае она должна быть обязательно учтена при выборе оптимальных режимных параметров технологических процессов изготовления изделий из полимеров. Описанная в статье [2] измерительная установка позволяет определять данную зависимость, однако она имеет и некоторые недостатки, основные из которых следующие:

необходимость дожидаться полного установления стационарного теплового режима в измерительной установке, что, строго говоря, является часто невыполнимым условием из-за колебания температуры теплоносителя в водяной рубашке измерительного устройства;

внутренний цилиндр измерительного устройства механически связан с наружным цилиндром, что вызывает существенные погрешности измерения крутящих моментов даже из-за незначительных биений, возникающих при вращении наружного цилиндра.

Целью настоящей работы является повышение точности и уменьшение времени измерения теплопроводности жидкого полимерного материала, находящегося в условиях сдвигового течения в кольцевом зазоре между коаксиальными цилиндрами измерительного устройства

Предлагаемое измерительное устройство состоит из наружного и внутреннего цилиндров, в зазоре между которыми находится исследуемая жидкость 2 (см. рис. 1). Во внутреннем цилиндре под защитным слоем 1 имеется обмотка радиусом  $R_1$  из вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 мм, которая выполняет функции нагревателя и термопреобразователя сопротивления. Предполагается, что весь тепловой поток, выделяемый нагревателем, идет в слой 1, далее в жидкость и наружный цилиндр. Это обеспечивается за счет использования охранного нагревателя из вольфрамовой проволоки, расположенного во внутреннем цилиндре в цилиндрическом сечении радиусом  $R=R_1-1$  мм.



Рис. 1. Физическая модель измерительного устройства

На первом этапе наружный цилиндр приводится во вращение с постоянной угловой скоростью ω при помощи шагового двигателя, что позволяет точно задавать и поддерживать угловую скорость и, соответственно, скорость сдвига без применения обратной связи. Контроллер двигателя обеспечивает микрошаговый режим для снижения вибрации ротора.

На втором этапе измерений к нагревателю измерительного устройства подводится напряжение, что приводит к появлению теплового потока в слое жидкости 2.

Дифференциальные уравнения, описывающие температурное поле в слоях 1 и 2 измерительного устройства (рисунок 1) в установившемся стационарном режиме, примут следующий вид:

$$\left| \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT_1(r)}{dr} \right) = 0, \qquad R_1 < r < R_2,$$

$$\left| \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT_2(r)}{dr} \right) = 0, \qquad R_2 < r < R_3.$$

$$(1)$$

Начальные условия:  $T_1(r)=T_2(r)=0$ . Граничные условия:

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1(R_1)}{\partial r} = q_1(R_1) = \frac{U^2}{I \cdot S};$$

$$T_1(R_2 - 0) = T_2(R_2 + 0), \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1(R_2 - 0)}{\partial r} = \lambda_x \frac{\partial T_2(R_2 + 0)}{\partial r};$$

$$T_3(R_3) = T_0 = 0.$$
(2)

Общие решения исходных дифференциальных уравнений (1) имеют вид:

$$\begin{cases} T_1(r) = C_1 \ln(r) + C_2, & R_1 < r < R_2, \\ T_2(r) = \tilde{N}_3 \ln(r) + C_4, & R_2 < r < R_3. \end{cases}$$
(3)

Дифференцируя систему уравнения (2), получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_1(r)}{\partial r} = \frac{C_1}{r}, & R_1 < r < R_2, \\ \frac{\partial T_2(r)}{\partial r} = \frac{C_3}{r}, & R_2 < r < R_3. \end{cases}$$

$$(4)$$

Решение обратной задачи теплопроводности позволяет получить следующую расчетную формулу:

$$\lambda_{x} = \frac{R_{1} \cdot U^{2} \cdot \ln(\frac{R_{2}}{R_{3}})}{I \cdot S \cdot F(T_{1})},$$
(5)

где U – напряжение, подаваемое на нагреватель, I – установившееся значение силы тока в обмотке нагревателя, S - площадь обмотки нагревателя,  $T_0$  – начальная температура,  $R_2$  и  $R_3$  соответственно наружный радиус внутреннего цилиндра и внутрениий радиус наружного цилиндра,  $F(T_1)$  – функция экспериментально измеренной температуры  $T_1(R_1)$  и плотности теплового потока  $q_1(R_1)$ .

$$F(T_1) = \frac{q_1(R_1)}{\lambda_1} \cdot R_1 \cdot (\ln(R_2) - 1) + T_1(R_1).$$
(6)

Нестационарное температурное поле в измерительном устройстве после включения нагревателя будет описываться следующей математической моделью

$$\frac{\partial T_{1}(r,\tau)}{\partial \tau} = a_{1} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \frac{\partial T_{1}}{\partial r}]; \quad R_{1} < r < R_{2}$$

$$\frac{\partial T_{2}(r,\tau)}{\partial \tau} = a_{x} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \frac{\partial T_{2}}{\partial r}]; \quad R_{2} < r < R_{3}$$
(7)

Начальные условия:  $T_i(r, \tau) = T_0|_{\tau=0}$ Граничные условия:

$$-\lambda_{1} \frac{dT_{1}(r,\tau)}{dr} = q_{1}|_{r=R_{1}}$$

$$T_{1}(R_{2},\tau) = T_{2}(R_{2},\tau)$$

$$\lambda_{1} \frac{dT(R_{2},\tau)}{dr} = \lambda_{x} \frac{dT(R_{2},\tau)}{dr}$$

$$T(R_{3},\tau) = T_{0};$$
(8)

Дополнительное условие:  $T_1(R_1, \tau) = T_{i}(\tau)$ 

После применения интегрального преобразования Лапласа данная модель будет иметь вид:

$$pT_{1}^{*}(r,p) = a_{1} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r \frac{dT_{1}(r,p)}{dr}],$$

$$R_{1} < r < R_{2}$$

$$pT_{2}^{*}(r,p) = a_{x} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r \frac{dT_{2}^{*}(r,p)}{dr}], R_{2} < r < R_{3}$$
(9)

Граничные условия:

$$-\lambda_{1} \frac{dT_{1}^{*}(R_{1}, p)}{dr} = \frac{q_{1}}{p};$$

$$T_{1}^{*}(R_{2}, p) = T_{2}^{*}(R_{2}, p)$$

$$\lambda_{1} \frac{dT_{1}^{*}(R_{2}, p)}{dr} = \lambda_{x} \frac{dT_{2}^{*}(R_{2}, p)}{dr}$$

$$T^{*}(R_{3}, p) = 0.$$
(10)

где р – параметр преобразования Лапласа.

Дополнительное условие, предусматривающее экспериментальное определение температуры в слое внутреннего цилиндра с радиусом  $R_1$ :

$$T^*(R_1,p)=T_3^*$$

Общее решение дифференциальных уравнений (7) имеют вид:

$$T_{i}(r,p) = C_{2i-1}I_{0}(r\sqrt{\frac{p}{a_{i}}}) + C_{2i}K_{0}(r\sqrt{\frac{p}{a_{i}}});$$

После подстановки их в граничные условия и дополнительные условия получим следующие уравнения:

$$\begin{cases} \lambda_{1} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}} \cdot (C_{2}K_{1}(R_{1} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) - C_{2}I_{1}(R_{1} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}})) = \frac{q_{1}}{p}; \\ C_{1} \cdot I_{0} \cdot (R_{2}\sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) + C_{2}K_{0}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) = C_{3}I_{0}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{x}}}) + C_{4}K_{0}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{x}}}); \\ \lambda_{1} \cdot [C_{2}K_{1}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) - C_{1}I_{1}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}})] = \lambda_{x} \cdot [C_{4}K_{1}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{x}}}) - C_{3}I_{1}(R_{2} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{x}}})]; \\ C_{3} \cdot I_{0} \cdot (R_{3}\sqrt{\frac{p}{a_{x}}}) + C_{4}K_{0}(R_{3} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{x}}}) = 0; \\ C_{1} \cdot I_{0} \cdot (R_{1}\sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) + C_{2}K_{0}(R_{1} \cdot \sqrt{\frac{p}{a_{1}}}) = T_{3}^{*} \end{cases}$$

Для определения теплопроводности и температуропроводности полимерного материала от скорости сдвига предлагается следующий алгоритм:

- 1. Задание входных переменных:  $R_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $R_2$ , p, l,  $R_3$ , U,  $R_H$ , k.
- 2. Вычисление параметров (функций):

$$g_{11}(p) = R_1 \cdot \sqrt{\frac{p}{a_1}};$$

$$g_{21}(p) = R_2 \cdot \sqrt{\frac{p}{a_1}};$$

$$h = \frac{R_3}{R_2}; \quad q = \frac{U^2}{R_H \cdot \pi \cdot 2 \cdot R_1 \cdot l};$$

$$f(x) = I_0(x) \cdot K_1(x) + I_1(x) \cdot K_0(x).$$

- 1. Чтение из файла массива значений температуры  $T_i(\tau_i)$ , где i=1,2,...,n; n число измерений.
- 2. Вычисление временных интегральных характеристик температуры методом Симпсона:

$$T_{z}(p) = \int_{0}^{\infty} T_{i}(\tau_{i}) \cdot e^{-p\tau_{i}} d\tau; \quad T_{z}(kp) = \int_{0}^{\infty} T_{i}(\tau_{i}) \cdot e^{-kp\tau_{i}} d\tau;$$

1. Вычисление значения функций:

$$c_{1}(p) = -\frac{R_{1} \cdot q_{1} \cdot K_{0}(g_{11}(p)) - T_{e}^{*} \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(p) \cdot K_{1}(g_{11}(p))}{p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(p) \cdot f(x)};$$

$$c_{2}(p) = \frac{R_{1} \cdot q_{1} \cdot I_{0}(g_{11}(p)) + T_{e}^{*} \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(p) \cdot I_{1}(g_{11}(p))}{p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(p) \cdot f(x)};$$

$$c_{1}(kp) = -\frac{R_{1} \cdot q_{1} \cdot K_{0}(g_{11}(kp)) - T_{e}^{*} \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(kp) \cdot K_{1}(g_{11}(kp))}{k \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(kp) \cdot f(kp)};$$

$$c_{2}(kp) = \frac{R_{1} \cdot q_{1} \cdot I_{0}(g_{11}(kp)) + T_{e}^{*} \cdot k \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(kp) \cdot I_{1}(g_{11}(kp))}{k \cdot p \cdot \lambda_{1} \cdot g_{11}(kp) \cdot f(kp)}.$$
2. Вычисление параметра *gx* как корня уравнения:  

$$\frac{c_2(p) \cdot K_1(g_{21}(p)) - c_1(p) \cdot I_1(g_{21}(p))}{c_4(p) \cdot K_1(gx) - c_3(p) \cdot I_1(gx)} \times \frac{c_4(kp) \cdot K_1(h \cdot gx \cdot \sqrt{k}) - c_3(kp) \cdot I_1(h \cdot gx \cdot \sqrt{k})}{c_2(kp) \cdot K_1(g_{21}(kp)) - c_1(kp) \cdot I_1(g_{21}(kp))} = 1,$$

где

$$c_{3}(p) = -\frac{c_{1}(p) \cdot K_{0}(h \cdot gx) \cdot I_{0}(g_{21}(p)) + c_{2}(p) \cdot K_{0}(h \cdot gx) \cdot K_{0}(g_{21}(p))}{I_{0}(h \cdot gx) \cdot K_{0}(gx) - I_{0}(gx) \cdot K_{0}(h \cdot gx)}$$

$$c_{4}(p) = \frac{c_{1}(p) \cdot I_{0}(h \cdot gx) \cdot I_{0}(g_{21}(p)) + c_{2}(p) \cdot I_{0}(h \cdot gx) \cdot K_{0}(g_{21}(p))}{I_{0}(h \cdot gx) \cdot K_{0}(gx) - I_{0}(gx) \cdot K_{0}(h \cdot gx)};$$

Вычисление искомых значений температуропроводности и теплопроводности

$$a_x = \frac{p \cdot R_2^2}{gx};$$

$$\lambda_{x} = \frac{c_{2}(p) \cdot K_{1}(g_{21}(p)) - c_{1}(p) \cdot I_{1}(g_{21}(p))}{c_{4}(p) \cdot K_{1}(gx) - c_{3}(p) \cdot I_{1}(gx)};$$

Общий вид измерительного устройства представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Конструкция измерительного устройства

К стальной плите 1 жестко крепятся трубчатые стойки 2, на которые установлены внутренний 4 и внешний 5 коаксиальные цилиндры. Наружный цилиндр омывается жидким теплоносителем (силиконовым маслом), температура которого задается теплообменником 3. Для задания температуры используется термостат с насосом, прокачивающим жидкий теплоноситель через полость теплообменника. Рабочая часть цилиндра 4 имеет три обмотки: внутренняя обмотка выполняет функции охранного нагревателя, температура которого измеряется термопреобразователем сопротивления из вольфрамовой проволоки, намотанной поверх нагревателя и изолированной от него пленкой из фторопласта толщиной 0,1 мм. Внешняя обмотка также выполнена из вольфрамовой проволоки является одновременно И нагревателем И термопреобразователем сопротивления. Верхняя часть цилиндра 4 оснащена поворотным устройством, кинематически связанным с передаточными элементами, преобразующими вращаюший момент внутреннего цилиндра в силовое воздействие стержней на виброчастотные датчики 6. Рабочая часть цилиндра 4 имеет две обмотки: внутренняя обмотка защищена полиэфирэфиркетоновой гильзой, поверх гильзы размещена вторая обмотка, которую закрывает гильза из алюминия.

Цилиндр 4 закреплен при помощи радиальных шариковых подшипников, находящихся в стальном корпусе 8. Корпус 8 закреплен на стальной плите, элементами опоры которой являются стержни 2.

Внешний цилиндр 5 выполнен из латуни, оснащен полиэфирэфиркетоновой вставкой. Основные части цилиндров 4 и 5 размещены внутри теплообменника 3. Теплообменник заполнен теплоносителем – силиконовым маслом ПМС 300.

Вся конструкция закреплена на стальной плите 1.

Вращение внешнего цилиндра осуществляется при помощи ременной передачи электродвигателя 7.



Рис.3 – Вид измерительного устройства для определения зависимости теплофизических характеристик жидких полимерных материалов от скорости сдвига

1 – внутренний цилиндр, 2 – рубашка теплообменника, 3 – устройство для калибровки виброчастотных преобразователей; 4 – термостат LT-208; 5 – блок управления шаговым двигателем; 6 – шаговый двигатель; 7 –преобразователи вращающего момента.

Проведенные численные расчеты и пробные эксперименты подтвердили адекватность принятой математической модели, правильность расчетных формул и сокращение времени активной стадии эксперимента.

## Литература

- 1. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: Монография / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 408 с.
- 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.

# МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ДИАПАЗОНЕ 85-350 К И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### А.А. Шабалдин, Л.В. Прокофьева, П.П. Константинов

ФТИ имени А.Ф. Иоффе

#### berrior@rambler.ru

Термоэлектрическими материалами называются материалы, служащие для преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот. Их эффективность характеризует параметр термоэлектрической эффективности Z. Кпд термоэлектрического материала выражается равно:

$$\eta = \eta_{\tilde{n}} * \theta \,,$$

где  $\eta_c$ - Кпд цикла Карно

$$\eta_C = \frac{T_H - T_C}{T_H},$$

Т<sub>н</sub> и Т<sub>С</sub> – температуры горячего и холодного концов термоэлектрика,

$$\theta = \frac{\sqrt{1 + Z\overline{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\overline{T}} + \frac{T_c}{T_H}},$$

где

$$\overline{T} = \frac{T_H + T_C}{2} \,.$$

Термоэлектрический параметр эффективности выражается следующим образом:

$$Z = \frac{\alpha^2 * \sigma}{k},$$

где  $\alpha$ - коэффициент термоэдс,  $\sigma$ - электрическая проводимость, а k- коэффициент теплопроводности материала. Для наиболее точного измерения параметра Z важно проводить измерения всех трех коэффициентов одновременно, на одном и том же образце, не переставляя образец. При этом наиболее сложным является измерение коэффициента теплопроводности. Коэффициент теплопроводности может быть измерен различными способами, но учитывая требование одновременного измерения трех параметров, наиболее подходящим представляется классический стационарный абсолютный метод измерения теплопроводности, который можно совместить с измерением коэффициента термоэдс и электропроводности.

Представленная система спроектирована таким образом, чтобы позволять выполнять измерения всех трех транспортных коэффициентов одновременно и в одинаковых условиях.

### Измерение транспортных коэффициентов

В представленной установке используются широко распространенные и надежные измерения электропроводности, термоэдс методы И теплопроводности. Это четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе. абсолютный стационарный метод для измерения теплопроводности И дифференциальный метод для измерения термоэдс[1].

#### 1. Измерение электропроводности

Электропроводность можно найти из выражения:

$$\sigma = \frac{I * l}{V * A},$$

где V –потенциал между двумя точками на образце, на расстоянии l друг от друга, I – постоянный ток, протекающий через образец с сечением А. Измерительная ячейка должна гарантировать равномерную плотность тока по сечению образца, абсорбировать Джоулево тепло, выделяющееся при пропускании тока и поддерживать стабильную температуру в процессе цикла измерения. Схема измерения электропроводности приведена на рис.1.



Рис.1. Схема измерения электропроводности

## 2. Термоэдс



Рис.2. Дифференциальный метод измерения термоэдс

При измерении термоэдс необходимо измерить потенциал между двумя точками на образце и перепад температур между этими же двумя точками(рис.2), тогда коэффициент термоэдс можно найти следующим образом:

$$\alpha_{x}(T_{av}) = -\frac{V_{x}}{\Delta T} + \alpha_{ref}(T_{av})$$

Одним из условий точного измерения термоэдс является условие однородности образца и термопар, т.е. чтобы их термоэдс были только функциями от температуры а не от положения вдоль провода термопары или образца.

# 3. Теплопроводность

Абсолютный стационарный метод измерения теплопроводности схематически представлен на рис.3



Рис.3. Принципиальная схема измерения теплопроводности по абсолютному стационарному методу

Теплопроводность k может быть получена из следующего выражения:

$$k = \frac{Q * l}{\Delta T * A},$$

где Q –поток тепла, проходящий через поперечное сечение образца  $A, \Delta T$  - разница температур между двумя точками на расстоянии l. При измерении теплопроводности очень важно устранить неучитываемые тепловые потери от образца и от градиентного нагревателя: в идеале вся тепловая энергия производимая градиентным нагревателем должна проходить через образец и поглощаться на теплоотводе. На практике же невозможно полностью избежать тепловых потерь. Погрешность в учете тепловых потерь является основным фактором ограничивающим точность измерения теплопроводности, особенно для материалов с низкой теплопроводностью, какими являются термоэлектрики.

Измерительная ячейка и ее схема представлены на рис.4. При такой конструкции необходимо учитывать следующие тепловые потери: потери от градиентного нагревателя, потери по токовым проводам, потенциальным, потери по кварцевому стержню, который поддерживает образец и потери на излучение от образца и градиентного нагревателя. Также измерительная ячейка должна гарантировать равномерное распределение теплового потока вдоль поперечного сечения образца, а образец должен быть однородным и с четко определяемыми геометрическими размерами.



Рис.4. Схема измерительной ячейки и ее фото с установленным образцом в открытом состоянии.

# Параметры измерительной системы:

- Температурный диапазон от 85 К до 350 К
- Вакуум не менее 10<sup>-3</sup> торр
- Размеры образца: от 7\*7\*12 мм<sup>3</sup> до 10\*10\*20 мм<sup>3</sup>
- Погрешность измерения Z не превышает ±5%



Рис.4. Блок схема измерительной системы.

Блок схема системы измерения параметра термоэлектрической эффективности показана на рис.4, где 1- измерительная ячейка с образцом (рис.5), 2- градиентный нагреватель, 3- массивный медный теплоотвод, 4 – основной нагреватель, поддерживающий среднюю температуру образца, 5 – термопары, потенциальные зонды и токовые провода, служащие для измерения температуры, температурного градиента и разницы потенциалов на образце, 6 – вакуумная система, служащая для откачки измерительной ячейки и поддержания стабильного давления не ниже 10<sup>-3</sup> торр, чтобы уменьшить тепловые потери от образца и градиентного нагревателя из-за тепловой проводимости воздуха и его конвекции, 7 – кросс-плата, здесь собираются

электрические сигналы от измерительной ячейки и управляющие сигналы от компьютера, 8 – сканнерная система Keithley 7000 (со сканерной картой 7168 и релейной картой 7066), куда передаются сигналы от образца, 9- цифровой мультиметр Keithley 2001, служит для измерения сигналов от образца, оцифровки и передачи на компьютер (10), 11,12, 13 – сканнер, мультиметр и источник питания, на которые посылаются управляющие сигналы с компьютера. Для измерения электропроводности и обеспечения стабильного постоянного тока через образец используется прецизионная система измерения и питания Keithley 2400. Программируемый трехканальный источник тока PST-3202 служит для обеспечения питания градиентного и общего нагревателя.

Ниже, на рис.6 приведены результаты при различных установках образца нескольких циклов измерений кинетических коэффициентов и термоэлектрического коэффициента эффективности на тестовом образце в температурном диапазоне 85-350 К. Тестовый образец представлял собой сплав на основе Bi-Te с высокой степенью гомогенности и очень низкой теплопроводностью.



Рис.6. Результаты измерений электропроводности  $\sigma$ , коэффициента теплопроводности k, коэффициента термоэдс  $\alpha$  и параметра термоэлектрической Z эффективности соответственно.

На рис.7. приведены результаты измерений на данной установке коэффициента теплопроводности образцов GeTe и твердых растворов на его основе, демонстрирующих типичный диапазон значений коэффициента теплопроводности термоэлектрических материалов, как одного из наиболее сложных для измерения кинетических коэффициентов.



Рис.7. Результаты измерений коэффициента теплопроводности образцов на основе GeTe различного состава.

Метод измерения кинетических коэффициентов является из основанных при исследовании сильнолегированных полупроводниковых материалов, какими и являются термоэлектрические материалы.

Так, результаты измерений полной теплопроводности, электропроводности на образцах PbTe<Na+Te>,[2] Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>Te<Na+Te>[3] показали аномальное поведения полной теплопроводности легированных образцов при температурах ниже комнатной, свидетельствующее о нетривиальном изменении числа Лоренца (см. рис. 8), что послужило фактором, выступившим против использования модели сложной структуры валентной зоны в пользу интерпретации энергетического спектра дырок с привлечением примесных резонансных состояний.



Рис.8. Зависимости электропроводности, теплопроводности и числа Лоренца от концентрации носителей тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. Eighth Internation Conference on Thermoelectric Energy Conversion, (Nancy, France), July 10-13, 1989, pp. 45-48.

2. Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, 43, 1195-1198 (2009).

3. Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, 44, 742-748 (2010)

# РАСЧЕТ ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА В ПРОГРАММЕ ELCUT

# А.А. Никитин<sup>1</sup>, В.А. Крылов<sup>1</sup>, А.С. Любимцев<sup>2</sup>

1 - ИХиБТ, Санкт-Петербург, Россия 2 - ООО "Тор", Санкт-Петербург, Россия

# supa\_hero@mail.ru

Тепловой насос – современный источник энергии, используемой для работы систем кондиционирования, отопления горячего водоснабжения. В отличии от других теплогенераторов (газовых, дизельных, электрических), тепловой насос "выкачивает" накопленную за теплое время года энергию из окружающей среды – грунта, скальной породы, водоёма.

Геотермальные теплообменники ,применяемые в тепловых насосах, бываю двух видов: –горизонтальные

-вертикальные

Главное их отличие в способе монтажа.

Горизонтальный теплообменник укладываются в траншею глубиной примерно 1.5 м это влечет за собой увеличение площади используемой земли. Таким образом под горизонтальный геотермальный теплообменник необходима большая не застроенная площадь т.к. грунт будет непригоден для размещения на нем зданий и сооружений, а так же не будет доступа к самому теплообменнику.

Вертикальный теплообменник укладывается в скважины глубиной от 50м. Для такого монтажа не требуется не застроенной площади т.к. весь теплообменник укладывается за глубину скважины.

Для расчета теплового потока к геотермальному теплообменнику была выбрана тепловая модель, представленная на рис. 1.



Где:

 $R_2$  – радиус изотермической поверхности, м;

 $R_1$  –внутренний радиус обсадной трубы, м.

Для данной тепловой модели принимаем следующие допущения:

1. Температура грунта уменьшается ступенчато по мере удаления от теплообменника.

 Слои охлаждаются последовательно до температуры равной температуре теплообменника. При этом, после того как первый слой израсходует свой тепловой потенциал, он препятствует тепловому потоку от следующего слоя грунта к теплообменнику и в формулу расчета теплового потока входит в качестве термического сопротивления.

Для исследования зависимости удельного теплового потока к геотермальному теплообменнику от типа грунта был выбран следующий тип почвы:

## 1. Суглинки и глины, с параметрами грунта:

Влажность  $\varphi = 25 \%$ ; Плотность  $\rho_{rp} = 1,6 \text{ т/м}^3$ ; Теплопроводность  $\lambda_{rp} = 1,51 \text{ Bt/(м*K)}$ ; Объемная теплоемкость  $C_v = 3150000 \text{Дж/(м}^{3*\circ}\text{C})$ . Исходные данные для расчеты:

 $T_{\Gamma pyhta} = 10 \ ^{\circ}C$ 

 $T_{\text{теплообменника}} = T_{\text{этиленгликоля}} = (\Delta t_6 - \Delta t_{\text{м}}) / \ln(\Delta t_6 / \Delta t_{\text{м}}) = (10-5) / \ln(10/5) = 7,21 \ ^{0}\text{C}$ 



Рис. 2 Среднелогарифмическая разность температур.

На основе произведенного расчета был построен график зависимости теплового потока от длинны изотермической поверхности.



Рис 3. Зависимости теплового потока от длины изотермической поверхности.

С одной стороны с увеличением объема грунта, увеличивается количество собираемого тепла, но с другой стороны с увеличением объема грунта увеличивается термическое сопротивление грунта, которое приводит к снижению теплового потока от грунта к теплоносителю. Для выбора оптимального объема грунта, участвующего в теплообмене с теплоносителем на основе полученных численных значений был построен график зависимости теплового потенциал скважины (Q) и грунта ( $Q_v$ ) от радиуса изотермической поверхности. Оптимальный тепловой поток получился равен 20 Вт. Расчет нестационарной теплопроводности выполнялся с помощью пакета ELCUT, распространяемого фирмой "Тор" г. Санкт Петербурга [3]. Для заданной геометрии, начальных и граничных условий задача решается методом конечных элементов, причем шаг разбивки сечения выбирается автоматически в зависимости от требуемой точности решения (примерный расчет, обычный расчет, прецизионный расчет). Пакет очень удобен и прост для использования. Теплофизические свойства блоков (так называют в этом пакете отдельные тела, составляющие тепловую систему) задаются в диалоговом режиме с помощью специальных меню со строками ввода, рис 3.

Так как рассматриваемая физическая модель является цилиндрической, в программе ELCUT в классе модели задается то, что модель оссемитричная, затем поворачиваем её на 90 градусов относительно координатных осей. Тогда геометрия тепловой модели будет иметь вид рис 4.





. Рис 4. Геометрия тепловой модели. *R*<sub>2</sub> – радиус изотермической поверхности, м;

Аналогично вводятся начальные условия для каждого блока и граничные условия для каждой грани (так называют в этом пакете поверхности соприкосновения тел системы друг с другом или с окружающей средой) рис. 5.

Свойства метки блока - суглинки и глина 🛛 🛛 🔀	Свойства метки ребра - Тэтиленгликоль
Общие	Общие
Теплопроводность л <sub>и</sub> = [1.51]	$T_{o} = 273+7.2$ (K)
λ <sub>g</sub> = 1.51 (Вт/К·м) Пелинейный материал Анизотропный материал	Тепловой <u>п</u> оток: F <sub>n</sub> = -q (ΔF <sub>n</sub> = -q)     q =          [Вт/м <sup>2</sup> ]         [Вт/м <sup>2</sup> ]
Объемная плотность тепловыделения Q = 0 (Вт/м <sup>3</sup> )	Бонвекция: $F_n = \alpha [T-T_o]$ $\alpha = 0$ (Вт/К·м <sup>2</sup> ) $T_o = 0$ (К)
Данные для переходных процессов Координаты С = 1968,75 (Дж/кг-К) Пекаптовы	$\square \underline{P}$ адиация: $F_n = \beta \cdot k_{sb} \cdot (T^4 - T_0^4)$ $\beta = \boxed{0}$ $T_o = \boxed{0}$ (К)
Зависит от температуры         Ο Πолярные           ρ = 1600         (кг/м <sup>3</sup> )	<ul> <li>☐ Равная температура: Т = const</li> <li>☐ Цетная периодичность: Т<sub>1</sub> = T<sub>2</sub></li> <li>☐ Нечетная периодичность: Т<sub>1</sub> = - T<sub>2</sub></li> </ul>
ОК Отмена Справка	ОК Отмена Справка

Рис. 5. Начальные условия для каждого блока и граничные условия для каждой грани. В специальном окне формулируется тип задачи и пределы интегрирования по времени с указанием шага интегрирования по времени и шага сохранения результатов расчета, рис 6.

Интегрировать по времени до: 19008000 (с) с шагом: 86400 (с) Вывод в файл решения Запоминать решение каждые: 86400 (с) Начиная с момента: 0 (с)
Вывод в файл решения Запоминать решение каждые: 86400 (с) Начиная с момента: 0 (с)
Начиная с момента: 0 (с)

## Рис 7. Пределы интегрирования по времени.

Результаты расчета могут быть выведены в числовой, табличной форме, графически в виде графика зависимости температуры для любой точки или в форме плоского температурного поля для всей системы тел, рис 8.



Рис 8. Результаты расчета в графической форме.

Так как расчетная тепловая модель является осесимметричной и она повернута на 90 градусов относительно координатных осей, тепловой поток будет иметь вертикальное направление.

В результате произведенного расчета было получено численное значения теплового потока, равное 24,866 Вт. Это суммарное значение теплового потока со всего контура тепловой модели и оно отличается от теоретического значения, равного 20. Значение теплового потока рассчитанное в программе ELCUT является более точным, так как допущения использованные в теоретическом расчете отсутствуют, за исключение того, что мы так же принимаем температуру внешней поверхности ПНД трубы равной температуре этиленгликоля.

## Список использованной литературы

1. Васильев Г.П. Теплохладоснабжение зданий и сооружений с использованием низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоёв земли. Москва, издательский дом «Граница», 2006г. Теоретические основы хладотехники , часть 2, тепломассообмен, под редакцией д-ра техн. наук, проф. Э. И. Гуйго, Москва «Колос» 1994 г.

2. ЕLCUТ. Руководство пользователя. СПб., 200. 185 с.

# ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ

### А.А. Фомин, В.Д. Попов

ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

## steamsnappe@yandex.ru

В данной работе рассматриваются зондовый метод и измерительная система (ИС), реализующие определение теплофизических свойств (ТФС) полимерных материалов (ПМ) с повышенной точностью за счет учета влияния аномалий ТФС в зоне возможного структурного перехода на результат измерения. Возможна регистрация первой производной по времени от температуры, выражающей скорость (V) изменения этой величины на кривых температурных зависимостей от времени, что позволяет осуществлять НК значений температуры структурных переходов в ПМ без дополнительной калибровки ИС.

На рисунке представлен пример регистрации твердофазного превращения в изделии из полиамида блочного марки ПА-6 на зависимостях  $V = f(\tau)$  и V = f(T). Кривые 1 – 5 получены при различной мощности нагревателей.



Рис. – Зависимости: *a*)  $V = f(\tau)$ ; *b*) V = f(T).

ИС состоит из персонального компьютера, встраиваемой в компьютер измерительноуправляющей платы, измерительного зонда (ИЗ), регулируемого блока питания. При измерениях ИЗ устанавливают контактной стороной на поверхность исследуемого изделия. Зонд обеспечивает создание теплового воздействия постоянной мощности от двух линейных нагревателей (в виде полос) на исследуемое изделие, фиксирование температуры в заданных точках контроля термоэлектрическими преобразователями. Программное обеспечение, реализующее разработанный метод НК ТФС при исследованиях ПМ, позволяет регистрировать температурные характеристики структурных переходов (как фазовых, так и релаксационных), сопровождающихся тепловыми эффектами, и учитывать влияние аномалий ТФС на результат измерения.

# НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ФРЕОНОВ И ИХ СМЕСЕЙ

## Н.В. Карпузова<sup>1</sup>, Б.А. Арутюнов<sup>1</sup>, Е.В. Рытова<sup>1</sup>, А.Б. Арутюнов<sup>2</sup>

## 1 - МИТХТ им. В.М.Ломоносова 2 - Гильдия

#### avalanche51890@mail.ru

Предлагаемый термодинамический метод расчета теплоты парообразования основан на принципе минимальности свободной энергии при фазовом переходе жидкость-пар. Использование принципа минимальности позволило найти масштаб приведения для безразмерного представления теплоты парообразования. Обобщенное уравнение в безразмерной форме имеет вид:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f \left( \frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right)^n \tag{1}$$

Соотношение (1) внешне аналогично уравнению Ватсона, позволяющего определить температурную зависимость теплоты парообразования. В уравнении Ватсона показатель степени «п» является постоянным и равен 0,38.

Обработка существующего экспериментального материала показала, что на концах интервала температур от T<sub>тт</sub> (тройной точки) до T<sub>к</sub> (критической точки) формула Ватсона дает больше погрешности.

Для улучшения сходимости результатов обработки экспериментальных данных необходимо принять, что показатель степени «n» является функцией температуры. Оказалось, что весь интервал от  $T_{TT}$  до  $T_{k}$  необходимо разделить на две части:  $T < T_{m}$  и  $T > T_{m}$ , где  $T_{m}$  - температура в точке минимума свободной энергии. Установлено так же, что существует простая связь между  $T_{m}$  и  $T_{k}$ :

$$T_m = 0.76 \cdot T_k \quad . \tag{2}$$

Зависимость «n» различна на разных интервалах температур:

- для области T < T<sub>m</sub>

$$n = 1,24 + 0,015 \frac{\mathrm{T} - \mathrm{T}_m}{\mathrm{T}_k} \tag{3}$$

-для T > Т<sub>т</sub>

$$n = 0.38 + 0.3 \frac{\mathrm{T} - \mathrm{T}_m}{\mathrm{T}_k} \tag{4}$$

Расчеты температурной зависимости теплоты парообразования по формуле (1) с использованием соотношений (3) и (4) расходятся с экспериментальными данными не более 2%. Максимальные погрешности наблюдаются на концах интервала  $\tau < 0,4$  и  $\tau > 0,93$ .

Разработанная методика была применена для определения температурной зависимости  $\Delta H(T)$  для 2-х, 3-х и 4-хкомпонентных смесей фреонов. Для этого необходимо было определить критичную температуру кипения смеси по формуле:

$$\Phi_i = \frac{y_i \mathcal{G}_{kj}}{\sum y_i \mathcal{G}_{kj}} , \qquad (5)$$

$$\mathbf{T}_{kcc} = \sum \Phi_{y} \mathbf{T}_{kj} , \qquad (6)$$

 $y_i$  - мольные доли компонентов;

 $\mathcal{P}_{kj}$  - удельные мольные объемы компонентов,  $\frac{M^3}{\kappa M O \pi b}$ ;  $T_{kcc}$  - критические температуры компонентов, К.

# МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЕМОСОРБЕНТОВ В ФОРМЕ БЛОКОВ С КАНАЛАМИ В ПРОЦЕССЕ ХЕМОСОРБЦИИ

# П.В. Балабанов

Кафедра "Управление качеством и сертификация", ГБОУ ВПО "ТГТУ", Тамбов, Россия

### pav-balabanov@yandex.ru

Хемосорбенты (ХС) диоксида углерода нашли широкое применение в средствах защиты органов дыхания для удаления *CO*<sub>2</sub> и обогащения газовоздушной смеси (ГВС) кислородом. Зерненые ХС обладают лучшими сорбционными свойствами, но при этом слой продукта создает достаточно ощутимое сопротивление дыханию в аппарате, которое возрастает по мере его эксплуатации. Поэтому в составе аппаратов часто используют ХС в форме блоков с каналами для движения газового потока. Сопротивление блоков много меньше сопротивления насыпного слоя и остается практически постоянным.

При проектировании средств защиты, управлении их работой требуется моделировать процессы теплопереноса, протекающие внутри поглотительных и регенеративных аппаратов. В этом случае требуется знание закономерностей изменения теплофизических характеристик (ТФХ) ХС в процессах хемосорбции, которые сопровождаются изменением химического состава хемосорбента, влажности и пористости.

Анализ технической и патентной литературы показал отсутствие методов, позволяющих определять зависимости ТФХ ХС в форме блоков с каналами в процессе хемосорбции. Поэтому задача разработки такого метода и устройства для его осуществления является актуальной.

Предлагаемый метод включает предварительный этап по определению зависимости текущего поглощения диоксида углерода от времени процесса хемосорбции и циклически повторяющихся этапов подготовки пробы и измерения ТФХ. Для исследований используют три идентичных образца в форме цилиндра, диаметр которого больше высоты не менее чем в 8...10 раз. Рассмотрим последовательно все перечисленные этапы.

**Предварительный этап** состоит в экспериментальном определении длительности процесса хемосорбции при заданных условиях. Для этого один из трех исследуемых блоков 1 (рис. 1) размещают в цилиндрической ячейке 2 на тонкой металлической воздухопроницаемой сетке (на рисунке не показана). В каналы блока вводят термопары 3 таким образом, чтобы горячие спаи одних термопар измеряли температуру хемосорбента, а других – температуру ГВС в канале. Термопары закреплены на крышке 4 с отверстиями для ГВС. Сверху блока 1 размещают воздухопроницаемую тонкую металлическую крышку 5 с малой теплоемкостью на которой размещен термометр сопротивления ТС (рис. 2), подключенный к мостовой схеме 6 и измеряющий температуру ГВС на выходе из блока. Показания всех термопар усредняются.

Через блок в направлении, показанном стрелками, продувается ГВС с заданными параметрами. В результате экзотермической реакции хемосорбции температура блока повышается, что регистрируется термопарами (рис. 3). Полученная температурная кривая позволяет определить интервал времени  $[0, \tau_{\kappa}]$ , в течении которого протекает реакция хемосорбции и происходит отработка хемосорбента. В приведенном на рис. 3

примере  $\tau_{\kappa} \approx 180...200$  мин. После определения  $\tau_{\kappa}$  переходят к этапу подготовки пробы и последующего измерения ТФХ.



Рис. 1 Устройство подготовки пробы



Рис. 2 Крышка с каналами К, в которых размещен TC



Рис. З Усредненные показания термопар при продувке ГВС (концентрация *CO*<sub>2</sub> 1,8%, влажность 65%, расход 10 л/мин, температура 14 <sup>0</sup>*C*) через блок хемосорбента на основе *KO*<sub>2</sub> толщиной 8 мм

Этапы подготовки пробы и измерения ТФХ.

Через каждый из двух оставшихся идентичных неотработавших блоков хемосорбента продувают ГВС с теми же параметрами, что и на предварительном этапе, но в течение заданного времени  $\tau_{3i} < \tau_{\kappa}$ . При этом получают блоки XC с определенной степенью отработки, соответствующей заданному времени процесса хемосорбции. После чего, измеряют ТФХ блоков.

Например, после продувки ГВС через каждый из двух идентичных блоков в течении  $\tau_{31} = 10$  мин мы исследовали их ТФХ, после чего процесс продувки повторялся в течении 20 мин и вновь исследовались ТФХ. Таким образом, были исследованы ТФХ блоков ХС через которые продувалась ГВС в течение  $\tau_{31} = 10$  мин,  $\tau_{32} = 30$  мин,  $\tau_{33} = 80$  мин,  $\tau_{34} = 110$  мин,  $\tau_{35} = 200$  мин соответственно.

Рассмотрим кратко метод и устройство для измерения ТФХ блоков. Измерительная



Рис. 4. Схема ИЯ

ячейка (рис. 4) состоит ИЗ ДВVХ образованных отрезками теплообменников, цилиндрических труб 1,2 в которые вставлены штуцера 5,6 для подачи и 9 для отвода теплоносителя. С торцевых сторон отрезки труб закрыты крышками 3,4. Штуцера 5,6 представляют собой трубки, запаянные с одного конца и с отверстиями 7,8 ЛЛЯ направления потока теплоносителя на термостатируемую поверхность крышек.

Исследуемые блоки приводят в тепловой контакт по плоскостям с поверхностью крышек 3, 4 и металлических пластин 11, 12 между которыми расположен плоский нагреватель и термометр сопротивления, измеряющий температуру  $T_1$ . С торцевых поверхностей блоков расположены детали 10, 13 выполняющие функцию теплоизоляции. Температура теплоносителя  $T_0$  в теплообменнике измеряется термометром сопротивления, размещенным в канавке 14 верхнего теплообменника.

Эксперимент проводится в два этапа. На протяжении всего эксперимента регистрируют перепад температур  $T_1 - T_0$  (рис. 5), измеряемых термометрами сопротивления, расположенными между пластинами 11, 12 и в канавке 14 соответственно. На первом этапе к нагревателю подводят постоянную мощность и на стационарной стадии по измеренной разности температур  $T_{1\infty} - T_0$  вычисляют теплопроводность по формуле

$$\lambda = h_{\rm f} / (\frac{2(T_{\rm 1\infty} - T_{\rm 0})RS}{U^2} - 0.167h_{\rm H} / \lambda_{\rm H} - h_{\rm m} / \lambda_{\rm m}),$$

где  $h_{\rm fb}$ ,  $h_{\rm H}$ ,  $h_{\rm fl}$  - толщины блока, нагревателя, пластин 11, 12 соответственно; U - напряжение, подводимое к нагревателю сопротивлением R и площадью S;  $\lambda_{\rm H}$ ,  $\lambda_{\rm fl}$  - теплопроводности материалов из которых изготовлены нагреватель и пластины соответственно.

На втором этапе прекращают подвод мощности к нагревателю и на стадии регулярного режима первого рода определяют величину  $\varepsilon_1^2$ , имеющую смысл тангенса угла наклона

графика зависимости  $\ln(\frac{T_1 - T_0}{T_{1\infty} - T_0}) = f(a_{\Pi}\tau/l^2)$ , где  $a_{\Pi}$  - температуропроводность материла

из которого изготовлены пластины 11, 12, *l* - известный геометрический размер, определяемый в зависимости от толщины исследуемого блока.

Температуропроводность блока определяют по формуле

$$a = \beta a_{\pi},$$

где параметр  $\beta$  находят путем подстановки найденного в эксперименте значения  $\epsilon_1^2$  в задачу Штурма-Лиувилля [1] и численного решения этой задачи. Отметим, что теоретические основы применяемого нами метода измерения, конструкции измерительной ячейки и автоматизированной измерительной установки хорошо известны и подробно описаны в работах [1,2].

**Результаты** экспериментов по измерению теплопроводности и температуропроводности блоков XC на основе *КО*<sub>2</sub>, время отработки которых составляло 0, 10, 30, 80, 110 и 200 мин, представлены на рис. 6.



Рис. 5 Этапы эксперимента

Рис. 6 Экспериментальные данные с блоками на основе  $KO_2$ : точки, показанные кружками – данные по  $\lambda$ , треугольниками – по a.

Представленные результаты позволяют сделать вывод, что в отличие от зерненых хемосорбентов [3], ТФХ блоков в процессе хемосорбции практически не изменяются. Вероятно, это объясняется тем, что пористость слоя в блоке меняется значительно меньше пористости насыпного слоя, а влияние изменения химического состава XC на ТФХ является незначительным.

Считая ТФХ в процессе хемосорбции постоянными можно воспользоваться приведенными в работе [3] формулами для вычисления текущего поглощения диоксида углерода в заданный момент процесса хемосорбции

$$\varphi = \int_{0}^{\tau_{3i}} \frac{\partial \varphi(\tau)}{\partial \tau} d\tau,$$

где т<sub>зi</sub>=10, 30, 80, 110, 200 мин, а скорость хемосорбции вычисляется по формулам

$$\begin{split} \frac{\partial \varphi(\tau)}{\partial \tau} &= q_{\nu}(\tau)/(H_{\Sigma}\rho_{CO_{2}}),\\ q_{\nu}(\tau_{j}) &= c \frac{T(\tau_{j+1}) - T(\tau_{j-1})}{\tau_{j+1} - \tau_{j-1}} + wc_{\Gamma} \frac{T_{\text{Bbix}}(\tau_{j}) - T_{\text{Bx}}(\tau_{j})}{h_{5}}, \end{split}$$

где  $\tau_j \in [0; \tau_{\kappa}]$ ; *с*, *c*<sub>г</sub> - объемная теплоемкость блока и ГВС; *T*<sub>вых</sub> - температура ГВС на выходе из блока, измеряемая термометром ТС на рис. 2; *T*<sub>вх</sub> - постоянная температура ГВС на входе в устройство подготовки пробы; *H*<sub>Σ</sub> - тепловой эффект хемосорбции диоксида углерода;  $\rho_{CO_2}$  - плотность диоксида углерода.

Для приведенного в настоящей статье примера, зависимость текущего поглощения диоксида углерода во времени, вычисленная по измеренным температурам блока и ГВС, представлена в таблице.

τ <sub>3i</sub> , МИН	10	30	80	110	200
$\phi$ , $M^3 / M^3$	27	80	130	130	130

Теоретические погрешности определения величины  $\varphi$  составляют 15-18% и значительно зависят от точности измерения температур. Предельная емкость по диоксиду углерода, равная 130 м<sup>3</sup>/ м<sup>3</sup>, для блока хемосорбента на основе надпероксида

калия отличается от полученной раннее методами параметрической идентификации [4] не более чем на 15%. Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты измерения величины  $\varphi$  являются достоверными, а предложенный нами метод определения изменения ТФХ хемосорбентов в форме блоков с каналами дополнительно позволяет приближенно определять зависимость  $\partial \varphi(\tau) / \partial \tau = f(\tau)$ , то есть вид и параметры уравнения кинетики поглощения *CO*<sub>2</sub>.

## Список использованной литературы

1. Пономарев, С.В. Метод и устройство для измерения теплофизических характеристик регенеративных продуктов/С.В. Пономарев, П.В. Балабанов, Е.С. Пономарева// Измерительная техника. 2003. №9. С.51–54.

2. Пономарев, С.В. Математическая обработка результатов при измерении теплопроводности и температуропроводности методом, аналогичным регулярному режиму первого рода/С.В. Пономарев, П.В. Балабанов// Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. 2003. – Т.9. – №3. – С.382-390.

3. Балабанов, П.В. Метод исследования изменения теплофизических характеристик зерненых хемосорбентов в процессе хемосорбции/ П.В. Балабанов, С.В. Пономарев// Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. 2012. – Т.18. – №2. – С.373-378.

4. Балабанов, П.В. Идентификация параметров математических моделей регенерации воздуха средствами защиты изолирующего типа/ П.В. Балабанов, А.А. Кримштейн, С.В. Пономарев// Вестник Воронежского гос. техн. ун-та. 2010. Т.6. №7. С. 68-73.

# ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ

# А.А. Черепахина<sup>1</sup>, О.С. Дмитриев<sup>1</sup>, В.Н. Кириллов<sup>2</sup>

 ΦΓБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия
 2 - ΦΓУΠ «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия

## cherepahina\_anna@mail.ru

На современном этапе развития техники интенсивно ведутся разработки в области получения новых материалов, в частности, полимерных композитов. В связи с расширением диапазона применения этих материалов требуется улучшение характеристик существующих и вновь разрабатываемых полимерных композиционных материалов (ПКМ) и совершенствование методов и технологии их получения.

В технологической схеме изготовления ПКМ процессы тепловой обработки материалов являются важнейшими технологическими операциями, во многом определяющими качество готовой продукции. Расчету оптимального температурно-временного режима отверждения ПКМ предшествует построение математической модели и определения ее параметров. Одними из ключевых параметров модели отверждения ПКМ являются теплофизические характеристики (ТФХ), как отвержденных ПКМ, так и в процессе отверждения. Для этой цели была разработана информационно-измерительная система (ИИС) определения ТФХ ПКМ.

Основой аппаратно-технического обеспечения ИИС является измерительное устройство, реализующее необходимые условия нагрева и отверждения исследуемых образцов. Измерительное устройство, через блок предварительного усиления и соединяется с персональным адаптеры ввода/вывода компьютером системы. Измерительное устройство представляет собой микропресс, моделирующий однонаправленный, односторонний нагрев образца в адиабатических условиях при заданном технологическом давлении прессования. Экспериментальный образец имеет вид пластины размером 100×100×(5...30) мм, набранной из отдельных слоев препрега. Конструкция измерительной ячейки позволяет проводить исследования образцов в диапазоне температур от 20 до 250 °С под давлением до 2 МПа.

В процессе эксперимента ИИС измеряет температуру по направлению градиента в нескольких точках образца и на его поверхностях, напряжение основного нагревателя, регистрирует время, осуществляет тестирование и контроль блоков системы. Результаты экспериментов регистрируются в базе данных ИИС и служат для расчета ТФХ.

Программное обеспечение ИИС производит предварительную обработку полученных данных, выполняет расчет ТФХ на основе разработанных методов, обеспечивает выбор метода расчета, исходя из конкретных условий, и включает в себя следующие модули:

- модуль отвечающий за сбор, хранение и графическое отображения данных, полученных экспериментально;

- модуль, представляющий основу математического обеспечения расчета ТФХ, содержащий комплекс алгоритмов определения ТФХ: алгоритм расчета временной

зависимости ТФХ по температурам внутри образца; алгоритм расчета временной зависимости ТФХ по температурам поверхностей образца; алгоритм расчета температурной зависимости ТФХ, основанный на интегральном представлении обратной задачи теплопроводности (O3T); алгоритм расчета временной зависимости ТФХ, использующий фильтр Калмана.

- модуль поддержки принятии решений (МППР), позволяющий решать задачу выбора алгоритма определения ТФХ, обладающего устойчивостью работы и имеющего минимальную среди других методов погрешность расчета ТФХ при полученных условиях эксперимента.

Разработанная ИИС позволяет автоматизировать процесс определения ТФХ ПКМ; минимизировать погрешность расчета за счет автоматического выбора алгоритма расчета, оптимального для конкретных условий эксперимента из имеющихся в программном обеспечении ИИС; имеет открытую архитектуру, позволяющую наращивать количество алгоритмов расчета, повышая тем самым точность определения ТФХ.

# БЕСКОНТАКТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

# А.П. Савенков, М.М. Мордасов, К.Е. Чечетов, Е.А. Цветкова

ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет

#### savencow@yandex.ru

В ряде случаев измерение вязкости целесообразно осуществлять при помощи бесконтактных методов, базирующихся на деформации поверхности жидкости струёй газа. Под действием струи изменяется форма поверхности раздела газовой и жидкой фаз. Вязкость жидкости оказывает влияние на скорость изменения формы поверхности раздела.

В колебательных методах используется эффект периодических и самопроизвольно зарождающихся волн на поверхности контролируемой жидкости под действием струи газа. К недостаткам таких методов относится неустойчивость колебательного процесса и невозможность его использования в случае высоковязких и некоторых неньютоновских жидкостей. Применение импульсных методов позволяет устранить эти недостатки.

В импульсных методах величину вязкости определяют путем сопоставления временных и геометрических параметров деформации поверхности жидкости. О контролируемой величине судят по времени:

- образования углубления заданной высоты;

- перехода поверхности раздела фаз от одной формы к другой;

- восстановления деформированной поверхности после окончания струйного воздействия до устойчивой формы.

Сущность методов измерения вязкости на основе импульсного струйного воздействия заключается в том, что об измеряемой величине судят по интервалу времени с момента подачи струи до момента образования углубления заданной высоты.

На результаты измерения кроме вязкости  $\eta$  оказывают влияние величины: расстояние H от среза сопла до поверхности жидкости, расход Q газа, плотность  $\rho$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  жидкости.

Для снижения входных величин H и Q производится их стабилизация. Для снижения влияния поверхностного натяжения  $\sigma$  контролируемой жидкости на результат измерения вязкости возможно использование ступенчатого воздействия с ненулевым начальным расходом ( $Q(t) = Q_0 + Q_1 \cdot 1(t)$ , где  $Q_0$  – постоянное начальное значение расхода,  $Q_1$  – амплитуда ступенчатого воздействия), которое обеспечивает постоянство кривизны поверхности жидкости в нижней точке углубления при переходе поверхности раздела фаз от одной формы к другой, что сопровождается повышением точности измерения вязкости. Проведение многократных измерений с сохранением постоянства формы углубления возможно путём создания релаксационных колебаний на поверхности жидкости.

Контроль вязкости по времени восстановления деформированной поверхности затруднен вследствие большой погрешности. Однако использование времени восстановления в совокупности с временем образования углубления является рациональным при оперативном контроле для получения большей информации о вязкости от действия одного импульса. Для жидкостей низкой вязкости целесообразно применять метод, согласно которому о вязкости судят по времени затухания собственных колебаний её поверхности, вызванных импульсным струйным воздействием.

Бесконтактные импульсные методы позволяют расширить диапазон контролируемых значений вязкости за счет увеличения верхнего предела измерения, что обусловлено нестабильностью колебательного режима при вязкости выше 100 Па·с. Так же, при использовании времени перехода раздела фаз от одной формы к другой, является возможным снижение влияния поверхностного натяжения на результат измерения.

### ЛИТЕРАТУРА:

Аэрогидродинамические эффекты в бесконтактных струйных методах неразрушающего контроля вязкости жидких веществ / Д.М. Мордасов, М.М. Мордасов, А.П. Савенков М.: Физматлит, 2012. 354 с.

# ПНЕВМОАКУСТИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В КОНТРОЛЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

# А.П. Савенков., М.М. Мордасов, М.С. Башмакова, Е.В. Ефимова

ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет

#### savencow@yandex.ru

Двухдиафрагмовые звукообразующие элементы (ДЗЭ) могут быть использованы как для контроля теплофизических свойств газов [1], так и для измерения расхода в бесконтактных методах контроля теплофизических свойств жидкостей [2]. Входными сигналами такого измерительного преобразователя являются теплофизические свойства газа, протекающего через него, и расход газа. Выходной акустический сигнал содержит несколько гармонических составляющих, амплитуды и частоты которых зависят от свойств газа и конструкции ДЗЭ.

В настоящее время ведётся работа по совершенствованию конструкции ДЗЭ. Основными направления улучшения работы преобразователей являются: повышение интенсивности звукового сигнала, расширение рабочего диапазона расхода газа, повышение стабильности работы, повышение линейности преобразования.

В ходе работы по совершенствованию преобразователя выходная диафрагма выполнена плоской, звукообразующий элемент снабжён резонатором в виде закрытой трубки. На рис. а представлена зависимость f(Q) частот основных спектральных составляющих от расхода газа через звукообразующих элемент. Из рис. видно, что однозначная зависимость для отдельных компонент спектра сохраняется в широких диапазонах измерения расхода. В усовершенствованной конструкции получены улучшения по всем вышеперечисленным направлениям.

Одним из способов повышения стабильности работы является заполнение резонатора звукопоглощающим материалом. На рис. б представлена зависимость f(Q) для ДЗЭ с резонатором, заполненным ватой. При таком заполнении повышается минимальное значение расхода, при котором возникает звуковой сигнал, снижается интенсивность звукового сигнала на выходе элемента и уменьшается количество гармонических составляющих. Это доказывает, что присоединенная к элементу закрытая труба работает в режиме резонатора.

Таким образом, в разработку ДЗЭ, используемых в измерительных устройствах, положен новый принцип, согласно которому характеристики звукообразующего элемента можно варьировать путём изменения параметров его резонатора.



Рис. Зависимость частот *f* основных спектральных составляющих от расхода *Q* газа через ДЗЭ: ● – максимальная по интенсивности компонента, ○ – вторая по интенсивности компонента, + – прочие компоненты

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 570413 СССР, В 06В 1/20, G 01N 29/00. Пневмоакустический преобразователь / В. К. Савицкий. №2326468/10. Заявл. 23.02.76. Опубл. 30.08.77. Бюл. № 32. 2 с.

2. Применение аэродинамического звукообразователя в бесконтактном контроле вязкости / Е. В. Подшивалина, А. П. Савенков // Теплофизические исследования и измерения в энергосбережении, при контроле управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг: материалы седьмой междунар. теплофизической школы. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. Ч. 2. С. 137-139.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЛЬНОМ И ОКРУЖНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ

# А.Р. Лепешкин

ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова", Москва, Россия

## lepeshkin.ar@gmail.com

## введение

Принято считать, что действие центробежных сил и ускорений не вызывают изменения коэффициентов теплопроводности материала. Однако проведенные эксперименты показывают, что происходит значительное изменение температуропроводности металлов в поле действия центробежных ускорений и сил.

Лопатки турбин работают при экстремальных центробежных ускорениях свыше 10000 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, которая также влияет на температуропроводность материалов.

Первые исследования температуропроводности материалов в данных условиях приведены в [1-3]. Исследования температуропроводности материалов при растяжении ранее не проводились.

Влияние сжимающих сил на теплопроводность материалов и металлов ранее исследовалось сотрудниками института физики Даг. НЦ РАН. Из этих исследований следует, что при повышении давления до 250...350 МПа теплопроводность металлов повышалась на 15...20% [4].

В [5, 6] приводятся сведения по электронному явлению в металлах, которое опытным путем установили русские ученые Л.И. Мандельштам и Н.Д. Папалекси в 1913 г. В их опыте при вращении катушки на концах провода возникала переменная разность потенциалов, и, подключенный к концам провода телефон издавал звук. Этот опыт в 1916 г. был усовершенствован американским ученым Ч. Толменом. Катушка в его опыте приводилась в быстрое вращение и затем резко тормозилась. При этом с помощью баллистического гальванометра регистрировался импульс тока неэлектрического происхождения, связанный с инерционным движением свободных зарядов (электронов, имеющих массу) в тонком медном проводе на катушке. Таким образом, электроны и возможно другие частицы продолжают свое движение при резком торможении проводника.

В данных опытах также подтверждается, что ускорения оказывают влияние на электронные явления в металлах, в частности, при торможении. Однако из указанных опытов не было сделано выводов и предположений о возможности появления электронного явления на других режимах вращения и его влиянии на тепловые процессы в коротких проводниках и во вращающихся деталях.

### Методика и результаты исследований

В данной работе проведены исследования явления температуропроводности материала в поле действия центробежных растягивающих сил и ускорений при испытаниях на разгонном стенде (рис. 1) с использованием разработанных методов исследований в радиальном и окружном направлениях [2]. Разработанное устройство [2] исследований предусматривало закрепление на полотне модельного диска теплопроводников из копелевого провода с диаметром 0,5 мм с электронагревателем длиной 10 мм (рис. 2). Электронагреватель размещался в месте соединения теплопроводников. Теплоизолированный объект закреплялся на полотне диска фольгой, привариваемой точечной сваркой.



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

Первый теплопроводник был размещен под углом 45° к радиальному направлению, а другой вместе с нагревателем располагался в окружном направлении. На концах и в месте соединения теплопроводников (перед нагревателем) приваривались термопары  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_{\rm H}$  (рис. 2).

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 от теплопроводников 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 = 0,03атм) включался электропривод. Диск раскручивался до 2500 об/мин, после чего включался нагреватель и осуществлялась запись показаний контрольных термопар в течение 300...360 секунд. Далее вновь выключался нагреватель, камера развакуумировалась, объект охлаждался до исходной температуры и испытания продолжались на частоте вращения диска 5000 об/мин.



Рис. 2. Схема установки теплопроводника и электронагревателя на диске

Результаты исследований представлены на рис. 3÷6. На рис. 3 и 4 на оси абсцисс указано время нагрева  $\tau$ , а на оси ординат справа нанесена температура нагревателя  $t_{\rm H}$  (рис. 5 и 6). Слева на оси ординат показана температура  $t_1$ ,  $t_2$  (рис. 3 и 4) и скорость нагрева  $v_1$ ,  $v_2$  (рис. 5 и 6) на концах первого и второго теплопроводника.

Температура нагревателя в течение 30 с достигала 200 °C, после чего темп ее роста значительно снижался. На концах теплопроводников при n = 0 об/мин (базовый эксперимент) скорость нагрева до 60 с (до прихода основного фронта тепла от нагревателя) была весьма незначительной  $\approx 0,01$  °C/c. Затем скорость нагрева увеличилась до  $0,020\div0,04$  °C/c за 30 секунд и держалась довольно стабильно до 270 с, после чего скорость нагрева замедлилась.

На частоте вращения 2500 об/мин скорость нагрева теплопроводников значительно возросла. Скорость нагрева с 60 до 120 с увеличилась от (0,020÷0,024) до 0,041÷0,057 °C/с, т.е. скорость нагрева в среднем возросла, более, чем в 2 раза. На частоте вращения 5000 об/мин (при окружной скорости  $\approx 50$  м/с) скорость нагрева увеличилась до 0,064÷0,072 °C/с за 30 с, т.е. скорость нагрева по сравнению с базовыми условиями увеличилась в среднем в 3 раза.



Рис. 3. Температура  $t_1$  на конце первого теплопроводника в зависимости от времени т 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)



Рис. 4. Температура  $t_2$  на конце второго теплопроводника в зависимости от времени т 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)

В наблюдаемом явлении присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки.

С использованием разработанного метода проведены исследования теплопроводников на установке с осевым растяжением, которые показали, что вторая составляющая равна, примерно, 10-20 %, а остальная часть 200...280 % связана с влиянием ускорения. Отсюда следует, что в теплопередаче участвует некая масса (масса частиц - свободных электронов, парных электронов и др.) с учетом их концентрации. Влияние ее на теплопередачу весьма велико и указанный рост температуропроводности возможно связан с увеличением электронной проводимости в металле под воздействием ускорения с учетом положений закона Видемана-Франца. При перемещении свободных и парных электронов при воздействии на них центробежных сил инерции они переносят более эффективно порции тепла в радиальном направлении.



Рис. 5. Скорость нагрева  $\upsilon_1$  на конце первого теплопроводника в зависимости от времени  $\tau$  нагрева при разных частотах вращения: I - 0 об/мин (0 м/с), 2 - 2500 об/мин (25 м/с), 3 - 5000 об/мин (50 м/с), 4 – температура электронагревателя

Разработана гипотеза образования электронных (спиральных вихрей) течений под действием инерционных сил (центробежных ускорений) и сил Кориолиса, которая позволяет объяснить повышение температуропроводности металлов не только в радиальном, но и в окружном направлении. Примеры спиральных течений можно наблюдать в различных физических процессах (рис. 7).



Рис. 6. Скорость нагрева  $\upsilon_2$  на конце второго теплопроводника в зависимости от времени  $\tau$  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



Рис. 7. Спиральные процессы в гидродинамике (а) и астрофизике (б)

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

Изменение состояния электрона массой *m*<sub>0</sub> в неподвижном или движущемся проводнике без ускорения описывается уравнением Шредингера [7-9]

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

где U - потенциальная энергия кристаллической решетки. В уравнении (1) не учитывается влияние воздействия поля центробежных сил инерции.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0}\Delta - \bigcup(r,\tau) + m_0 w r \sqrt{4(\upsilon_o^2 + \upsilon_r^2) - 4rw\upsilon_r + r^2 w^2} + eE(r,\tau)r\right]\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial\tau}$$
(2),

где w - угловая частота вращения теплопроводника, r - текущий радиус (вектор), на котором находится электрон,  $\tau$  - время,  $\upsilon_r$  - составляющая скорости электрона, обусловленная действием центробежной силы инерции,  $\upsilon_o$  - составляющая скорости электрона, обусловленная действием силы Кориолиса, E – напряженность электрического поля от группы электронов, перемещающихся от воздействия центробежных сил инерции.

Влияние ускорения (торможения) нагретого потока газа и жидкости также оказывает влияние на их теплообмен с твердыми телами. Например, в работе [10] в канале при прохождении потока газа через нагретую проволочку тепловой след увеличился в 2,8 раза по сравнению с расчетом по классической теории.

### Выводы

Разработаны методы 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 теплопроводников в поле действия центробежных ускорений и сил.

Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность теплопроводников на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин возрастает в 2 и 3 раза соответственно по сравнению со стационарным состоянием без вращения. Причем, в радиальном направлении температуропроводность возрастает больше, чем в окружном, т.е. на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин соответственно на 40 и 25 %.

В наблюдаемом эффекте присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки.

Указанный рост температуропроводности существенно связан с увеличением электронной проводимости в металле за счет теплоносителей - свободных электронов, парных электронов при воздействии центробежных ускорений.

По полученным результатам представлены оценки температуропроводности теплопроводников.

Применение разработанных методов 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 и с использованием полученных теплофизических 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.

## Список литературы

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

2. Патент № 2235982 РФ. Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил / А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. - 2011, - бюл. № 11.

3. Лепешкин А.Р. 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.

4. 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.

5. Гинзбург В.Л. Памяти А.А. Андронова. - М.: Изд-во АН ССР. - 1955. - 622 с.

6. Карякин Н.И., Быстров К.Н, Киреев П.С. Краткий справочник по физике. Изд. 3-е. - М.: Высшая школа. 1969. - С. 198-199.

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

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

9. Шредингер Э. Волновая теория механики атомов и молекул // Успехи физических наук. – 1927. - Т. VII, - вып. 3. – С. 176-201.

10. Иванов Ю.А., Крашенниников С.Ю. К вопросу об определении характеристик турбулентности с помощью диффузионных измерений // Механика жидкости и газа. - 1970. - № 3. – С. 90-96.
# МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ЗЕМЛИ

## А.Р. Лепешкин

# ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова", Москва, Россия

## lepeshkin.ar@gmail.com

Выполненные исследования по оценке влияния центробежных ускорений на температуропроводность разных металлов показали существенное повышение температуропроводности материала с увеличением частоты вращения диска с образцами (теплопроводниками) [1]. В данной работе приводится разработанная методика исследования теплофизических свойств металлов с учетом влияния центробежных ускорений в гравитационном поле Земли.

В XVII веке было обнаружено, что маятниковые часы (механическая система) у экватора идут медленнее, чем в Европе. Ньютон вскоре объяснил это тем, что период колебаний маятника обратно пропорционален квадратному корню из ускорения свободного падения, которое уменьшается на экваторе из-за действия центробежной силы инерции (центробежного ускорения) из-за вращения Земли.

Кристаллическая решетка металла вместе со свободными электронами и дополнительными теплоносителями – электронными парами также образует механическую систему, на которую (возможно незначительно) также могут влиять центробежные силы инерции из-за вращения Земли.

Данная методика исследования температуропроводности образца из хромоникелевого сплава (теплопроводника) в гравитационном поле земли заключалась в следующем. В специальной вакуумной камере (трубе) был установлен между теплоизолирующими креплениями теплопроводник (без теплоизоляции) с термопарами. Вакуумная камера с теплопроводником имела возможность поворачиваться вокруг горизонтальной оси. В процессе экспериментальных исследований теплопроводник нагревался электронагревателем, расположенным посередине его. Эксперименты проводились при разных углах поворота теплопроводника относительно Земли. На основе исследований получено, что верхний конец теплопроводника (в вертикальном положении) имеет температуру несколько выше, чем нижний конец. Кроме того, время прихода тепла к верхнему концу теплопроводника несколько уменьшается, по сравнению с временем прихода тепла к нижнему концу. При повороте теплопроводника на 180° картина повторяется. При установке теплопроводника в горизонтальном положении концы теплопроводника имеют одинаковую температуру и одинаковое время прихода тепла. По результатам исследований температуропроводность теплопроводников при повороте может измениться от долей процента до нескольких процентов в гравитационном поле Земли.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БЕЗДЕФЕКТНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МСУНТ

### Ю.П. Заричняк, В. Чаплыгин

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

### zarich4@gmail.com

Аннотация

Методы теории обобщённой проводимости использованы для анализа теплопроводности бездефектных многостенных углеродных нанотрубок в продольном и поперечном направлениях относительно оси нанотрубок

Ключевые слова: нанотрубки HT, углеродные многостенные (многослойные) нанотрубки MC УHT, модели структуры нанотрубки, теплопроводность HT в продольном λ<sub>прод</sub> и поперечном λ<sub>поп</sub> направлениях

Объект исследования: Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес в самых разных областях науки и техники, так как обладают целым спектром экстремальных механических, электрических и теплофизических свойств [1-4]. Измеренные значения теплопроводности УНТ при T=300 K . 600 <  $\lambda$  < 3500 Вт/(м•К)[4] значительно превышают теплопроводность наиболее теплопроводных металлов - меди и серебра (< ,= 400 Вт/(м•К)). А в области температурного максимума теплопроводность может достигать значений до 10 000 Вт/(м•К) [3,4]. учитывая геометрию и размеры нанотрубок, можно предположить высокую анизотропию перечисленных свойств в продольном и поперечном направлениях.

Актуальность исследования теплопроводности УНТ. Многостенные УНТ рассматриваются как перспективным силовой и высокотеплопроводный компонент композиционных материалов и конструкций из них. За два десятилетия со времени открытия нанотрубок как особой структурной формы углерода, развитие технологий позволило синтезировать УНТ длиной в микрометры, миллиметры (1990-2000 гг), сантиметры (2000 - 2005 гг) [6] и десятки сантиметров (2009-2010 гг.)[7].

Для оценки возможности получения высокотеплопроводных композиционных материалов и элементов конструкций с использованием нанотрубок в качестве высокотеплопроводного компонента необходимо знание теплопроводности нанотрубок как в продольном  $\lambda_{npod}$  так и в поперечном направлении  $\lambda_{non}$ , экспериментальные данные о которых нам обнаружить не удалось.

Попытаемся провести приближённые аналитические оценки теплопроводности бездефектных многостенных НТ в продольном и поперечном направлениях с учётом числа слоёв и их диаметра.

Бездефектная многостенная (многослойная) углеродная нанотрубка (MC УНТ), показанная на рисунке 2, обычно представляется в виде системы коаксиальных нанотрубок из свернутых бездефектных листов графена.



Рис. 1. Многостенная углеродная нанотрубка, изображение электронного микроскопа.



**Рис. 2.** Моделирование структуры многостенной углеродной нанотрубки мс УНТ акомпьютерная модель МС УНТ, б – двухслойная модель коаксиальных цилидров с внешним диаметром D и толщиной стенки  $\delta$  и  $\boldsymbol{6}$  - упрощённая двухслойная модель квадратного сечения.

# Расчет теплопроводности углеродных многостенных нанотрубок в продольном направлении

Как и в случае одностенных УНТ рассмотренных в предыдущей работе, расчет теплопроводности  $\lambda$  МС УНТ в продольном направлении проводился по рекомендациям [8,9] в предположении о параллельном переносе тепловой энергии по стенкам трубки (кондуктивный перенос по графеновой стенке с теплопроводностью графена 1750 <  $\lambda_{gr}$  < (5 800 - 6 600) Вт/(м•К) (из работы [10]) и в объёме её внутренней полости (молекулярный и лучистый перенос с теплопроводностью  $\lambda_{in}$ ). В соответствии с этим, теплопроводность нанотрубки в продольном направлении  $\lambda_{npod}$ 

$$\lambda_{\text{прод}} = \lambda_{\text{gr}} \cdot \mathbf{V}_{\text{gr}} + \lambda_{\text{in}} \cdot \mathbf{V}_{\text{in}} \tag{1}$$

где  $V_{gr}$  – объемная доля графенового листа в нанотрубке,  $V_{in}$  – объемная доля газа внутри нанотрубки, вычисляемая по формуле

$$V_{in} = \left(\frac{D - 2\delta}{D}\right)^2$$

где D – внешний диаметр УНТ,  $\delta$  – толщина стенки нанотрубки, в данном принятая равной расстоянию между слоями в идеальном монокристалле графита в соответствии с [5].

Объемные доли газа и графеновой стенки в нанотрубке связаны соотношением:

Теплопроводность газовой прослойки вычислялась в соответствии с формулой для расчета теплопроводности в порах гетерогенных материалов, заполненных прозрачным для излучения веществом [8.9]:

(2)

где  $\lambda_{\Gamma}$ , Вт/(м·К) – теплопроводность газа, заполняющего внутреннюю часть нанотрубки в неограниченном пространстве при атмосферном давлении;  $B(C_p/C_v, a_i, l_2)$  – параметр взаимодействия газа с поверхностью, зависящий от показателя адиабаты  $C_p/C_v$ , коэффициента аккомодации молекул газа к поверхности  $a_{\Gamma}$  и  $l_{\Gamma}$  – средней длины свободного пробега молекул в газе; L, м – характерный размер (длина для продольного направления, либо внутренний диаметр нанотрубки для поперечного (радиального) направления; H – давление газа, Па;  $\varepsilon$  – коэффициент черноты графена, в данном исследовании он был принят равным 1;  $\sigma_{CE}$ , Дж/(с·м<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>) – постоянная Стефана-Больцмана; T, К – температура газа в Кельвинах.

Однако, в данном случае для решения подобной задачи требовалось использовать циклические вычисления каждого слоя многостенной нанотрубки. В цикле последовательно вычисляется объемная доля каждого графенового слоя которые затем суммируются. Расчёт начинается от внутренней трубки наименьшего диаметра, и поочерёдно учитываются каждый следующий охватывающий слой вплоть до наружного слоя наибольшего диаметра. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента теплопроводности многостенной УНТ в продольном направлении  $\lambda_{npod}$  от числа слоев **n**. Диаметр наиболее узкой нанотрубки **D**<sub>0</sub> равен 1 нм.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента теплопроводности многостенной углеродной нанотрубки в продольном направлении от количества слоев *n*.



**Рис. 4.** Сравнение коэффициента теплопроводности многостенной углеродной нанотрубки в продольном направлении в зависимости от количества слоев n(1) и коэффициента теплопроводности одностенной углеродной нанотрубки в продольном направлении в зависимости от соответствующего диаметра(2).

Оценим теперь теплопроводность многостенной углеродной нанотрубки в поперечном направлении. Напомним, что в предыдущем докладе для одностенных нанотрубок были получаны следующие формулы:

Эффективная теплопроводность нанотрубки в поперечном (радиальном) направлении при разбиении модели адиабатическими плоскостями :

$$\lambda \operatorname{\PiOn}_{nt_{ad}} = \frac{\left(1 - \sqrt{V_3}\right)^2 \lambda_1 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right) \sqrt{V_3} \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 \sqrt{V_3}}{\left(1 - \sqrt{V_3}\right) \lambda_3 + \sqrt{V_3} \lambda_2}$$

Эффективная теплопроводность нанотрубки в поперечном (радиальном) направлении при разбиении модели изотермическими плоскостями  $\lambda_{\Pi \cap \Pi} nt_{iz}$ :

$$\lambda_{\text{поп}\,nt_{iz}} = \frac{\sqrt{V_3}\lambda_2\lambda_3 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right)\lambda_1\lambda_2}{\left(1 - \sqrt{V_3}\right)^2\lambda_1 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right)\sqrt{V_3}\lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3}$$

Где  $\lambda_1$  - теплопроводность в направлении вдоль боковой стенки нанотрубки,  $\lambda_2$  - теплопроводность в направлении поперек боковой стенки нанотрубки,  $\lambda_3$  - теплопроводность прослойки между графеновыми стенками,  $V_3$  - объемная доля прослойки.

Для расчета коэффициента теплопроводности многостенной углеродной нанотрубки в поперечном направлении в программной среде MathCAD была составлена программа, использующая формулы, полученные ранее для расчета поперечной теплопроводности одностенных нанотрубок.

В начале цикла вычисляется поперечная теплопроводность графенового слоя  $\lambda_{гр.поп}$ , аналогично тому, как это было сделано в случае одностенной нанотрубки. Переменной

λin присваивается полученный результат в качестве ее нового значения.

Во второй части цикла рассчитывается теплопроводность пространства между слоями нанотрубки, заполненного газом. Формулы для этого составлены на основе соотношения (2) и программы для расчета теплопроводности одностенной нанотрубки.

После этого результат вычислений назначается новым значением  $\lambda_{in}$ . Цикл повторяется

до тех пор, пока значение i (номер рассчитываемого слоя) не достигнет n (число слоев в нанотрубке), в этом случае выполняется только первая половина цикла, после чего в качестве результата выводится полученное значение эффективной теплопроводности.

На рисунке 5 приведен график зависимости теплопроводности МСНТ в поперечном направлении от количества слоев. Диаметр наименьшей УНТ равен 1 нм. Как и в случае одностенных нанотрубок, при увеличении внешнего диаметра значения теплопроводности, вычисленные различными приближёнными методами, сходятся.



**Рис. 5.** Зависимость эффективной теплопроводности МСНТ от количества слоев. Теплопроводности при адиабатном дроблении (1), изотермическом дроблении (2), эффективная (3)



**Рис. 6.** Сравнение коэффициента теплопроводности многостенной углеродной нанотрубки в поперечном направлении в зависимости от количества слоев n(1) и коэффициента теплопроводности одностенной углеродной нанотрубки в поперечном направлении в зависимости от соответствующего диаметра(2).

### Список использованных источников

1. . Balandin A A et al.Nano Lett.8 902 (2008)

2. Елецкий А. В., «Транспортные свойства углеродных нанотрубок», УФН, 179:3 (2009), 225-242

3. Chang C W et al. Phys. Rev. Lett. 101 075903 (2008)

4. M. Fujii et al., Phys. Rev. Lett. 95 065502 (2005)

5. Р.А.Браже, В.С. Нефёдов . Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок. Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 7, с 1435-1438

6. Zheng et al. Los Alamos Nat Lab., 2004. Ultralong single-wall carbon nanotubes // Nature Materials. V. 3. P. 673–676.

7. Xueshen Wang et al. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates . Nano Lett., June 12, 2009

8. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов, Л.: Энергия, 1974.

9. Заричняк Ю.П. Структура, теплофизические свойства и характеристики композиционных материалов и сплавов. Дисс. на соискание степени доктора физикоматематических наук: 01.04.14 / Институт теплофизики СО АН СССР, – Новосибирск, 1989

10. Елецкий А. В., Транспортные свойства углеродных нанотрубок, УФН, 179:3 (2009), с 225-242

# АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

### Н.Ю. Полунина

ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

#### natalika.gold@mail.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем является поиск энергосберегающих мероприятий и инженерных решений по реализации теплои технологических процессов с минимальными тепловыми потерями. Большую роль в этом играет знание теплофизических свойств (ТФС) теплоизоляционных материалов, которые широко применяются или только находятся на стадии разработки.

Одним из эффективных методов определения ТФС материалов является эксперимент. Анализ методов и средств измерения ТФС материалов показал, что наиболее эффективными являются нестационарные методыц теплопроводности, позволяющие оперативно и с необходимой точностью определять искомые ТФС материалов.

Учитывая обилие теплоизоляционных материалов, стоит актуальная задача создания высокопроизводительной методики и аппаратуры, позволяющих проводить комплексные определения их тепловых свойств.

В результате проведённого анализа существующих методов и средств исследования ТФС материалов разработана автоматизированная система, позволяющая определять комплекс ТФС (теплопроводность ( $\lambda$ ), температуропроводность (a), удельную объёмную теплоёмкость ( $c\rho$ )) теплозащитных материалов (листовых, пористых, волокнистых, сыпучих) с  $\lambda = 0,03...0,5$  Вт/(м·К) на образцах в виде диска диаметром от 120 до 160 мм и толщиной от 6 до 20 мм.

Система реализует многомодельный метод, позволяющий по полученным аналитическим зависимостям теплопереноса в системе двух тел (металлическое ядрообразец) на трёх стадиях эксперимента (стадия нестационарного нагрева, стадия стационарного нагрева, стадия остывания) определять искомые ТФС.

Основной элемент автоматизированной системы – тепло-измерительная ячейка устроена таким образом, что два идентичных образца исследуемого материала располагаются с обеих сторон от латунного сердечника, внутри которого расположен электрический нагреватель постоянной мощности, и прижимаются стальными охлаждаемыми блоками. Таким образом, с использованием разработанного программного обеспечения в автоматическом режиме по температурному перепаду на обоих образцах и установленной мощности нагревателя определяются ТФС материала.

Необходимо отметить, что в ходе отладки всех узлов и проверки работоспособности системы были определены ТФС полиметилметакрилата (ГОСТ 17622-72). В результате проведенного эксперимента значение полученной теплопроводности ПММА хорошо коррелирует со справочным значением, погрешность измерения не превышает 10 %.

Следует сделать вывод, что разработанная автоматизированная система позволяет определять комплекс ТФС широко используемых в промышленности и строительстве теплоизоляционных материалов с заданной точностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим / Г.М. Кондратьев. – М.: Гостехиздат – 1954. – 408 с.

2. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. – Л.: Энергия – 1973. – 144 с.

3. Рогов И.В. Измерительная система на базе бикалориметра, реализующая многомодельный метод определения теплофизических свойств / И.В. Рогов, Н.Ю. Полунина (Тужилина), Е.П. Полунин, Н.Ф. Майникова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2011, Т. 77, № 8. – С. 36 – 39.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZNO, GAAS, GAP, ZNSE И АЛМАЗА ПА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

# А.Н. Магунов, А.С. Амеличкина, Б.А. Лапшинов

### НИИ перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

### almag@mail.ru

Температурные зависимости показателей преломления n(T) на длинах волн лазерного излучения представляют интерес для активной (лазерной) термометрии кристаллов и стекол и для конструирования оптоэлектронных приборов. Экспериментальные данные для многих материалов, широко применяемых в настоящее время, отсутствуют. Для ряда материалов данные получены, но их надежность низка. Для такого материала, как GaAs, получены заметно отличающиеся данные по зависимостям n(T). В литературе отсутствует сравнительное обсуждение измерительных методов, с помощью которых проводится определение зависимостей n(T). Вывод из анализа литературы по методам и установкам: температура образца измеряется обычно не в том месте, где проходит зондирующий световой пучок, при этом возникает расхождение  $\Delta T$  (иногда достигающее десятков или сотен градусов) между температурой, измеряемой датчиком, и действительной температурой образца. Для повышения достоверности результатов необходимо использовать методы, в которых возможна оценка величины  $\Delta T$ .

Нами используется метод лазерной интерферометрии, позволяющий провести такую оценку путем сравнения интерферограмм при нагревании и охлаждении плоскопараллельных пластинок толщиной 0.3 – 0.6 мм. В методе регистрируются осцилляции интенсивности света, отраженного образцом или проходящего через него (длина волны зондирующего света лежит в области прозрачности исследуемого материала). Когда точка прикрепления термопары удалена от области оптического зондирования (например, термопара присоединена не к образцу, а к держателю образца), измеренные температуры термопары, при которых достигаются экстремумы интерферограммы при нагревании и охлаждении, не совпадают друг с другом (отличие достигает  $\Delta T \approx 10-20$  K). В случае, когда термопара приклеена к исследуемому образцу на расстоянии порядка 1 мм от области лазерного зондирования, все экстремумы точно совпадают друг с другом (величина  $\Delta T \le 0.3$ -0.5 K). Совпадение экстремумов указывает на пренебрежимо малое расхождение температур  $\Delta T$  и возможность получить зависимость n(T) с высокой точностью. В этом преимущество метода интерферометрии перед другими методами, где встроенная проверка правильности измерений отсутствует.

Создана автоматизированная установка для получения температурных зависимостей показателя преломления в диапазоне температур 20-400 °С. Регистрируются временные зависимости интенсивности отражения R(t) и термоЭДС U(t) при нагревании и охлаждении образца. Программа строит температурные зависимости R(T), по которым можно сделать заключение о величине  $\Delta T$ . В случае, когда  $\Delta T$  мала, определяется искомая зависимость n(T). Проведено определение температурных зависимостей n(T) на линиях He-Ne лазера ( $\lambda = 633$  и 1152 нм) для ряда монокристаллов: ZnO (вдоль главной оптической оси), GaAs, GaP, ZnSe, алмаза IIa. Результаты представлены в виде аппроксимаций полиномами 2-го порядка.

# КОСВЕННАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ ВО ВРЕМЯ ХРАНЕНИЯ С ИК-КОНТРОЛЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ СО2

# С.В. Мурашев

Институт холода и биотехнологий НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

### s.murashev@mail.ru

Определение количества выделяемого растительной продукцией тепла имеет большое значение для ее холодильного хранения. В связи, с этим существует необходимость, как в прямом, так и косвенном калориметрическом определении тепла, выделяемого растительной продукцией в ходе жизнедеятельности. В данной работе рассматривается вопрос косвенного калориметрического определения выделяемого в результате жизнедеятельности тепла.

Сопоставление физиологического тепловыделения, определяемого в калориметрических измерениях, с количеством энергии, освобождаемой в дыхании, и рассчитываемой из скорости дыхания по выделению CO<sub>2</sub> или поглощению O<sub>2</sub>, показывает, что энергия освобождаемая в дыхании превышает физиологическое тепловыделение чаще всего у молодых растущих тканей [1]. Это связано с расходом части энергии генерируемой при окислении дыхательных субстратов на синтетические процессы, необходимые для прироста биомассы молодых растущих тканей.

В отличие от молодых в зрелых тканях и органах синтетические процессы ограничены необходимостью замещения деградирующих элементов клеточных структур в связи с тем, что белки, ферменты, нуклеиновые кислоты, мембраны и другие структуры способны функционировать только определенное время. По истечении этого времени они должны быть обновлены. Старые структурные элементы подвергаются распаду, а взамен синтезируются новые. Необходимостью в реализации этих процессов обновления в основном и ограничивается потребность в энергии (АТФ) и восстановителе (НАДН) в зрелых растительных тканях и органах. Другая часть энергии дыхания в зрелых тканях и органах расходуется на поддержание мембранных потенциалов и создание градиентов концентраций, транспорт метаболитов и ионов через мембраны.

Тепло выделяемое в ходе жизнедеятельности является конечным результатом окислительных реакций дыхания и некоторых других процессов. Вклад этих процессов в выделение тепла различен. Свыше 90 % метаболического тепла, генерируемого клетками, образуется при восстановлении O<sub>2</sub> в митохондриях. К другим экзотермическим процессам протекающим во время жизнедеятельности относятся: распад деградирующих клеточных структур, рекомбинация свободных радикалов и другие процессы [1].

Распад деградирующих клеточных структур происходит в лизосомах, содержащих комплект гидролитических ферментов для расщепления белков, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот. Транспорт крупных частиц в лизосомы происходит с помощью эндоцитоза. В растительных клетках исследование лизосом затруднено тем обстоятельством, что вакуоли выполняют аналогичные функции, поскольку также содержат гидролитические ферменты. Существует точка зрения, согласно которой лизосомы существуют только в клетках грибов и животных, а в растительных клетках лизосомы отсутствуют и их функции выполняют вакуоли [2].

Внутриклеточный гидролиз, т.е. расщепление связей, необратим в силу значительного изменения свободной энергии [3]. Гидролиз в водной среде практически необратим изза гидратации продуктов гидролиза и сопровождающего его теплового эффекта. Поэтому распал деградирующих клеточных структур представляет собой экзотермический процесс. Энергия, затрачиваемая на обновление клеточных структур и тепло выделяющееся при их деградации, а также энергетические и тепловые эффекты сопровождающие возникновение мембранных градиентов концентраций И энтропийную тенденцию их выравнивания сбалансированы между собой. Вследствие этого в зрелых тканях и органах физиологическое тепловыделение практически равно энергии выделяемой в дыхании [1], что открывает возможность определения физиологического тепловыделения растительной продукции методом косвенной калориметрии, контролируя интенсивность дыхания. Однако для этого необходимо знать природу дыхательного субстрата.

Химическая природа дыхательных субстратов может быть достаточно разнообразна. Наиболее важным дыхательным субстратом являются углеводы. Белки и жиры расходуются на дыхание главным образом при прорастании семян богатых запасными белками и жирами. Часто дыхание идет за счет ди- и три карбоновых кислот.

Количество выделившихся молекул CO<sub>2</sub> и поглощенных молекул O<sub>2</sub> в ходе дыхания зависит от природы дыхательного субстрата. Одновременно от природы дыхательного субстрата зависит количество выделяющегося при дыхании тепла. Количество выделившегося тепла увеличивается с числом молекул O<sub>2</sub> использованных в окислении на C-атом субстрата, которое в свою очередь увеличивается с содержанием H-атомов и снижается с содержанием O-атомов в молекуле субстрата.

Если дыхание осуществляется за счет углеводов, то количество выделяемого CO<sub>2</sub> равно поглощаемому O<sub>2</sub>. В том случае, когда дыхательными субстратами являются богатые водородом и бедные кислородом жиры, то дыхательный коэффициент меньше 1, он равен ≈0,7. Для белков дыхательный коэффициент больше, чем для жиров. Если дыхание идет за счет богатых кислородом карбоновых кислот, то дыхательный коэффициент больше 1. Так, например, для яблочной кислоты он равен 1,33. Соответственно количество выделяющегося при дыхании тепла максимально при окислении липидов и минимально при окислении органических кислот.

Использование жиров и белков в дыхании происходит после их распада. Жиры после гидролиза распадаются на жирные кислоты и глицерин. Жирные кислоты окисляются до ацетил-КоА, включающегося в цикл Кребса, а глицерин окисляется до одного из промежуточных компонентов гликолиза – 3-ФГА. Аминокислоты образуются при распаде белков и используются в дыхании при углеводном голодании. После дезаминирования аминокислот образующиеся органические кислоты включаются в цикл Кребса.

Учитывая, что в зависимости от природы дыхательного субстрата изменяется соотношение выделяемого  $CO_2$  и поглощаемого  $O_2$ , то для нахождения тепла образующегося в дыхании необходимо знать соотношение выделяемого и поглощаемого газов. Это соотношение, являющееся характеристикой субстрата, легко найти манометрическим методом, осуществляя дыхание растительного материала в присутствии концентрированной щелочи для поглощения выделяющегося  $CO_2$  и без поглощающегося в дыхании газов находится дыхательный субстрат и определяется тепловой эффект реакции окисления дыхательного субстрата.

Интенсивность окисления дыхательного субстрата может быть различной, так как она зависит от целого ряда факторов. Поэтому, помимо природы дыхательного субстрата, для определения физиологического тепловыделения зрелых растительных организмов необходимо контролировать интенсивность их дыхания по выделению CO<sub>2</sub> или поглощению O<sub>2</sub>.

Молекула кислорода не имеет дипольного момента. Следовательно, кислород оптически не активен и его невозможно фиксировать методом ИК-спектроскопии. По этой причине для определения физиологического тепловыделения с помощью ИК-контроля газовой среды необходимо использовать CO<sub>2</sub>.

### Выводы

Теоретически обосновано равенство физиологического тепловыделения и энергии выделяемой в дыхании для зрелых растительных тканей и организмов. Это открывает возможность определять физиологическое тепловыделение растительной продукции при хранении методом косвенной калориметрии, контролируя интенсивность дыхания. Использование ИК-контроля позволяет определять интенсивность дыхания растительного материала в зависимости от концентрации CO<sub>2</sub> в окружающей газовой среде и определять физиологическое тепловыделение.

## Список литературы

1. Головко Т.К. Дыхание растений (физиологические аспекты). – СПб.: Наука, 1999. – 204 с.

2. Кузнецов В.В., Дмитриева Г.А. Физиология растений. – М.: Высшая школа, 2005. – 736 с.

3. Эллиот В., Эллиот Д. Биохимия и молекулярная биология. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 446 с.

# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

### Т.И. Чернышова, М.А. Каменская

#### ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов, Россия

#### art\_mari@rambler.ru

Наиболее важной характеристикой качества средств неразрушающего контроля (НК), является метрологическая надежность (МН). Метрологическая надежность определяется характером и темпом изменения нормируемых метрологических характеристик (МХ).

При прогнозировании состояния метрологических характеристик средств НК возможны две постановки задачи прогнозирования: прямая (прямое прогнозирование) и обратная (обратное прогнозирование). В результате прямого прогнозирования можно определить метрологическую исправность средств НК или соответствие их метрологических характеристик допустимым значениям на некоторый момент времени эксплуатации в будущем. Идея обратной задачи прогнозирования заключается в предсказании с некоторой вероятностью момента времени пересечения реализаций случайного процесса изменения исследуемой метрологической характеристики границ поля допуска, т.е. в определении возможного времени наступления метрологического отказа.

Поставленная задача решается с использованием аппарата аналитико-вероятностного прогнозирования, основой которого является математическое моделирование нестационарных случайных процессов изменения во времени метрологических характеристик. Результат решения таких задач однозначно определяется видом математических моделей, применяемых в процессе прогнозирования. Причем чем выше адекватность и точность применяемого математического описания, тем более успешным будет конечный результат проведенного прогнозирования показателей метрологической надежности.

Качество проведенного прогнозирования МН может быть оценено с помощью показателей эффективности и достоверности. Получены расчетные зависимости для оценки достоверности и эффективности прогнозирования состояния метрологических характеристик и метрологической надежности. Численная оценка каждого из названных показателей возможность определить лает степень соответствия полученных результатов прогноза реальным данным эксплуатации и целесообразность проведенного прогнозирования в целом. Кроме того, оценка эффективности и достоверности позволяет выбрать оптимальный вид математической модели изменения во времени исследуемых МХ, обеспечивая тем самым в конечном итоге оценку метрологической надежности проектируемых средств НК с наибольшей точностью.

# МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

### А.О. Антонов, Н.Ф. Майникова

### ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", г. Тамбов, Российская Федерация

### teplotehnika@nnn.tstu.ru

Потребность большинства отраслей экономики в разнообразии композиционных материалов вызывает необходимость их исследования и контроля при производстве и эксплуатации. К композиционным материалам относятся многослойные материалы, которые применяются для производства деталей и оборудования предприятий химической, нефтяной, сельскохозяйственной, транспортной, энергетической и других отраслей промышленности. К потребителям таких материалов относятся также приборостроение, радиоэлектроника и другие. Например, одна из областей применения многослойных материалов — это металлические и комбинированные слоистые конструкции в производстве подшипников скольжения.

Быстрый рост композиционных материалов предъявляет соответствующие требования к методам и средствам их контроля. Особое место среди них занимают методы неразрушающего контроля (НК), в частности тепловые, позволяющие в реальном времени определять теплофизические свойства (ТФС) многослойных материалов, а также конструктивные размеры и дефекты изделий [1].

При разработке, испытании и эксплуатации изделий из многослойных материалов необходимо иметь информацию о ТФС как отдельных слоев, так и всей конструкции в целом, так как эти свойства являются параметрами, определяющими надежность, работоспособность, а в итоге и качество готовых объектов техники.

Среди тепловых методов контроля широко представлены контактные неразрушающие методы определения ТФС материалов и изделий [2, 3]. При этом реализация контактного метода НК ТФС усложнена тем, что тепловое воздействие и получение измерительной информации в ходе эксперимента возможно осуществлять только на ограниченном участке поверхности исследуемого объекта. Поэтому наиболее важной и сложной задачей при создании теплового метода НК ТФС является разработка математической модели, адекватно описывающей реальный процесс теплопереноса в объекте исследования.

Анализ известных процессов измерения, их моделей и источников погрешностей показывает, что в пределах временного интервала измерения в тепловой системе происходят существенные изменения, которые не позволяют описывать весь процесс теплопереноса одной аналитической моделью с неизменными ограничениями и условиями. Неучет этого обстоятельства при определении ТФС ведет к существенному увеличению погрешностей.

Наиболее точно систематические и случайные составляющие погрешности могут быть учтены в методах контроля ТФС, основанных на регулярном тепловом режиме. А.В. Лыковым доказано, что регулярные тепловые режимы первого и второго рода имеют общее свойство, характеризующееся независимостью от времени отношения теплового потока в любой точке тела к потоку тепла на его поверхности. Математическая модель, описывающая термограмму, в данном случае чаще всего является линейной по параметрам или легко линеаризуется. Однако основная часть этих методов базируется на моделях для тел конечных размеров (пластина, цилиндр, шар). В то время как большая часть методов НК базируется на моделях полупространств (плоского, цилиндрического, сферического) [4, 5].

Применительно к таким моделям следует говорить не о регулярном тепловом режиме для всего тела (так как оно принимается неограниченным), а о регуляризации теплового процесса только для какой-то определенной области тела. Следовательно, если проводить определение ТФС, основываясь только на участках термограммы, соответствующих регуляризации теплового режима в области нагревателей и термоприемников, то, во-первых, расчетные соотношения будут более простыми и во многих случаях линейными по параметрам, во-вторых, систематические составляющие погрешности будут либо значительно меньшими, чем случайные, либо будут носить постоянный характер, то есть не зависеть от времени.

Таким образом, проблема разработки нового метода, позволяющего определять ТФС многослойных материалов неразрушающим способом как на стадии технологического контроля в процессе их производства, так и в процессе эксплуатации изделий из них, является актуальной.

Научная новизна работы заключается в разработке и исследовании математической модели распространения тепла в двухслойных объектах контроля при локальной регуляризации тепловых потоков от действия круглого плоского источника тепла постоянной мощности. Разработан и исследован новый метод НК ТФС двухслойных объектов с применением круглого плоского нагревателя постоянной мощности. Определены оптимальные условия НК ТФС двухслойных объектов.

Тепловая схема метода представлена на рис. 1. Исследуемое тело представляет собой двухслойную систему. Первый верхний слой (покрытие) – металлический с плотностью  $\rho_1$  и ТФС: теплопроводностью  $\lambda_1$ , теплоемкостью  $c_1$ , температуропроводностью  $a_1$ , тепловой активностью  $\varepsilon_1$ . Второй нижний слой (основание) – полимерный с плотностью  $\rho_2$  и ТФС:  $\lambda_2$ ,  $c_2$ ,  $a_2$ ,  $\varepsilon_2$ . Толщина первого слоя –  $h_1$ , второго –  $h_2$ . Температура соприкасающихся поверхностей первого и второго слоев одинакова.

Схема двухслойной системы включает в себя ограниченное (неограниченная пластина) и полуограниченное тела (рис. 2). Ограниченное тело высокотеплопроводное (металлы), полуограниченное тело низкотеплопроводное (полимеры). Боковые поверхности тел имеют тепловую изоляцию. В начальный момент времени на свободном конце ограниченного тела начинает действовать источник тепла постоянной мощности *q*, который действует на протяжении всего процесса нагрева.





Рис. 1. Тепловая схема метода

Рис. 2. Схема двухслойной системы

Математическая модель нестационарного теплопереноса от плоского круглого источника тепла постоянной мощности для двухслойного объекта может быть записана в виде прямой краевой задачи теплопроводности.

$$\frac{\partial T_1(x,\tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x,\tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 < x < h_1;$$
(1)

$$\frac{\partial T_2(x,\tau)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2(x,\tau)}{\partial x^2}, \, \tau > 0, \, h_1 < x < \infty; \tag{2}$$

$$T_1(x,0) = T_2(x,0) = 0; (3)$$

$$T_1(h_1, \tau) = T_2(h_1, \tau);$$
 (4)

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(h_1, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(h_1, \tau)}{\partial x}; \tag{5}$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(0,\tau)}{\partial x} = q; \qquad (6)$$

$$T_2(\infty, \tau) = 0. \tag{7}$$

где  $T_1(x,\tau)$ ,  $T_2(x,\tau)$  – соответственно температурные поля исследуемого покрытия и основания в точках с координатой x в момент времени  $\tau$ ; q – мощность теплового потока, подводимого к свободной поверхности исследуемого тела в точке x = 0. Введем следующие обозначения:

Fo = 
$$\frac{a_1 \tau}{h_1^2}$$
,  $\widetilde{x} = \frac{x}{h_1}$ ,  $K_{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ ,  $K_a = \frac{a_1}{a_2}$ ,  $\Theta_1 = \frac{T_1 \lambda_1}{qh_1}$ .

где Fo – безразмерное время (число Фурье);  $K_{\lambda}$  – относительная теплопроводность тел;  $K_a$  – относительная температуропроводность тел;  $\tilde{x}$  – безразмерная координата;  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  – значения температуры в безразмерном представлении для первого и второго тела.

Тогда краевую задачу (1) – (7) можно записать в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \Theta_{1}(\tilde{x}, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^{2} \Theta_{1}(\tilde{x}, Fo)}{\partial \tilde{x}^{2}}, Fo > 0, 0 < \tilde{x} < 1;$$
(8)

$$\frac{\partial \Theta_2(\tilde{x}, \text{Fo})}{\partial \text{Fo}} = \frac{\partial^2 \Theta_2(\tilde{x}, \text{Fo})}{\partial \tilde{x}^2} \cdot \frac{1}{K_a}, \text{Fo} > 0, 1 < \tilde{x} < \infty; \tag{9}$$

$$\Theta_1(\tilde{x},0) = \Theta_2(\tilde{x},0) = 0; \tag{10}$$

$$\Theta_1(1, \operatorname{Fo}) = \Theta_2(1, \operatorname{Fo}); \tag{11}$$

$$K_{\lambda} \frac{\partial \Theta_1(1, \mathrm{Fo})}{\partial \tilde{x}} = \frac{\partial \Theta_2(1, \mathrm{Fo})}{\partial \tilde{x}}; \qquad (12)$$

$$\frac{\partial \Theta_1(0, \text{Fo})}{\partial \tilde{x}} = 1; \qquad (13)$$

$$\Theta_2(\infty, \mathrm{Fo}) = 0. \tag{14}$$

Решение задачи:

$$\Theta_{1}(\tilde{x}, \mathrm{Fo}) = 2\sqrt{\mathrm{Fo}}\operatorname{ierfc}\left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\mathrm{Fo}}}\right) + 2\sqrt{\mathrm{Fo}}\sum_{n=1}^{\infty} (h^{*})^{n} \left(\operatorname{ierfc}\left(\frac{(2n-\tilde{x})}{2\sqrt{\mathrm{Fo}}}\right) + \operatorname{ierfc}\left(\frac{(2n+\tilde{x})}{2\sqrt{\mathrm{Fo}}}\right)\right), \quad (15)$$

$$\Theta_{2}(\tilde{x}, \mathrm{Fo}) = \frac{4\sqrt{\mathrm{Fo}}K_{\varepsilon}}{(1+K_{\varepsilon})} \sum_{n=1}^{\infty} (h^{*})^{n-1} \operatorname{ierfc}\left(\frac{(\tilde{x}-1)\sqrt{K_{a}}+(2n-1)}{2\sqrt{\mathrm{Fo}}}\right), \quad (16)$$

где  $K_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}; h^* = \frac{1 - K_{\varepsilon}}{1 + K_{\varepsilon}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$ 

Ряды в решениях (15) – (16) хорошо сходятся при малых значениях Фурье. При  $\tilde{x} = 0$  выражение (15) имеет вид:

$$\Theta_{1}(0, \text{Fo}) = 2\sqrt{\text{Fo}} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left( 2\left(h^{*}\right)^{n} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{n}{\sqrt{\text{Fo}}}\right) \right) \right) \right).$$
(17)

При больших Fo выражение (17) имеет вид:

$$\Theta_{1}'(0, \mathrm{Fo}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{2h^{*}}{h^{*} - 1} \right) \sqrt{\mathrm{Fo}} - \frac{4h^{*}}{\left(h^{*} - 1\right)^{2}}.$$
(18)

Перейдем от безразмерных величин к размерным:

$$T_1(0,\tau) = \frac{2q}{\lambda_1} \cdot \sqrt{a_1 \cdot \tau} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left( 2\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)^n \cdot \operatorname{ierfc}\left(\frac{n}{\sqrt{\frac{a_1 \cdot \tau}{h_1^2}}}\right) \right) \right) \right).$$
(19)

После ряда преобразований при больших т формула (19) примет вид:

$$T_1'(0,\tau) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon_2} + \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1}.$$
 (20)

Найденное выражение (20) автоматически распространяется на бесконечное множество тепловых явлений применительно к схеме.

Выражение (20) представляет собой линейную зависимость вида:

$$T(0,\tau) = b_1 \sqrt{\tau} + b_0, \qquad (21)$$

$$b_1 = \frac{2q}{\sqrt{\pi}\varepsilon_2}.$$
 (22)

Так как первый слой объекта высокотеплопроводный, а второй – низкотеплопроводный, т.е.  $\lambda_1 >> \lambda_2$ , тогда  $\varepsilon_1 >> \varepsilon_2$ . Следовательно,

$$b_0 = \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1} = \left(\frac{\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1} \approx -\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} \cdot \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} = -\frac{q \cdot c_1 \cdot \rho_1 \cdot h_1}{\varepsilon_2^2}.$$
 (23)

Из выражений (22) и (23) можно выразить ТФС

$$\varepsilon_2 = \frac{2q}{\sqrt{\pi} \cdot b_1},\tag{24}$$

$$c_1 \cdot \rho_1 = -\frac{b_0 \cdot \varepsilon_2^2}{q \cdot h_1}.$$
(25)

Для реализации метода НК ТФС выбрана измерительная схема, приведенная на рис. 3. Описание исследуемого тела было приведено выше. Второе тело – подложка измерительного зонда (ИЗ) с встроенными в нее нагревателями. Подложка выполнена из теплоизолятора, что обеспечивает реализацию адиабатического режима нагрева. Начальная температура тел одинакова. В месте соприкосновения поверхностей тел с нагревателем осуществляется идеальный тепловой контакт. Длина и ширина исследуемого тела –  $L_1$  и  $L_2$ .



Рис. 3. Измерительная схема метода

Воздействие на исследуемое тело осуществляется с помощью источника тепла постоянной мощности (нагреватель), выполненного в виде тонкого диска радиусом *R*, встроенного в подложку ИЗ.

Температура в точке контроля измеряется с помощью термоэлектрического преобразователя (ТП), расположенного в центре нагревателя.

Охранное кольцо (ОК) представляет собой нагреватель, предназначенный для реализации одномерного температурного поля

в исследуемом объекте. Температура охранного кольца также измеряется с помощью термоэлектрического преобразователя (TII), расположенного на среднем диаметре OK. В момент времени, соответствующий началу активной стадии эксперимента, на нагреватель подают постоянную электрическую мощность, что позволяет с достаточной точностью задать постоянную во времени величину мощности теплового потока. В ходе эксперимента фиксируется термограмма – зависимость значения температуры (T) в центре нагревателя от времени ( $\tau$ ).



Рис. 4. Структурная схема ИИС

преобразователь (ЦАП) и БП.

Информационно-измерительная система (ИИС), выбранная для реализации метода, представлена на рис. 4. ИИС состоит из персонального компьютера (ПК), измерительно-управляющей платы (ИПУ), ИЗ, регулируемого блока питания (БП). ИЗ обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемый объект с помощью нагревателя (Н). В качестве ТП используются дифференциальные термопары, горячий спай которой устанавливается в плоскости контакта ИЗ с исследуемым объектом, холодный спай устанавливаем на подложку ИЗ.

Мощность и длительность теплового воздействия нагревателя задаются программно через интерфейс (И), контроллер К1, цифро-аналоговый

Сигналы с ТП и БП поступают через мультиплексор (П), усилитель (У), аналогоцифровой преобразователь (АЦП), буфер обмена (Б) и интерфейс в ПК. Сбор информации производится при нагреве исследуемого тела. ИИС реализует алгоритмы управления режимами эксперимента и определения ТФС.

Численное исследование проводилось с помощью системы аналитических вычислений Maple 11. Для определения минимального времени нагрева построены кривые 1 и 2, представленные на рис. 5 – 8, которые получены по выражениям (17) и (18).







Рис. 6. Зависимости  $\Theta_1 = f(Fo)$  (кривая 1) и  $\Theta'_1 = f(Fo)$  (кривая 2) для системы алюминий АД1 – пенополистирол ПС-1 ( $\rho_2 = 100 \text{ кг/м}^3$ )



Рис. 7. Зависимости  $\Theta_1 = f$  (Fo) (кривая 1) и  $\Theta'_1 = f$  (Fo) (кривая 2) для системы алюминий АМг6 – пенополистирол ПС-4 ( $\rho_2 = 40 \text{ кг/м}^3$ )



Рис. 8. Зависимости  $\Theta_1 = f(Fo)$  (кривая 1) и  $\Theta'_1 = f(Fo)$  (кривая 2) для системы сталь 15 – пенополиуретан ППУ-104Б ( $\rho_2 = 390$  кг/м<sup>3</sup>)

На рис. 9 приведены графики зависимости  $\Delta \Theta = f(Fo)$ , которая определяется по формуле:

$$\Delta \Theta = \frac{\Theta_1 - \Theta_1'}{\Theta_1} \cdot 100 \% . \tag{26}$$

При выполнении условия  $\Delta \Theta \leq 3$  % можно считать, что математическая модель адекватно описывает реальный процесс теплопереноса в двухслойном объекте.





Рис. 9. Зависимости  $\Delta\Theta = f$  (Fo) (кривая 1) и  $\Delta\Theta = 3$  % (кривая 2) для систем: а) сталь 08кп – пенополиуретан ППУ-305А ( $\rho_2 = 140$  кг/м<sup>3</sup>); б) алюминий АД1 – пенополистирол ПС-1 ( $\rho_2 = 100$  кг/м<sup>3</sup>); в) алюминий АМг6 – пенополистирол ПС-4 ( $\rho_2 = 40$  кг/м<sup>3</sup>); г) сталь 15 – пенополиуретан ППУ-104Б ( $\rho_2 = 390$  кг/м<sup>3</sup>)

Анализируя выражения (17) и (18), можно заметить, что оба выражения представляют собой зависимости вида  $\Theta = f(h^*, \text{Fo})$ , поэтому, учитывая условие  $\Delta \Theta \leq 3\%$ , можно найти зависимость Fo<sub>min</sub> =  $f(h^*)$ , представленную на рис. 10. Так как  $h^*$  зависит только от ТФС слоев ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ), то, задав конкретную двухслойную систему, по рис. 10 можно определить Fo<sub>min</sub>.



Минимальное время нагрева, соответствующее началу рабочего участка термограммы:

$$\tau_{\min} = \frac{\mathrm{Fo}_{\min} \cdot h_1^2}{a_1}.$$
(27)

Для определения максимального времени нагрева воспользовались условием:  $\tau_{\min} = 0.6\tau_{\max}$ . Применив формулу (26), можно найти значение Fo<sub>max</sub>

для максимального времени нагрева. По найденному значению Fo<sub>max</sub> по рис. 5 – 8 определяется значение безразмерной температуры  $\Theta_1$ . Мощность теплового потока:

$$q = \frac{T'' \cdot \lambda_1}{\Theta_1 \cdot h_1}, \tag{27}$$

где T'' – температура перегрева (T'' = 5...20 К). Для покрытий из алюминия и меди на политетрафторэтилене (ПТФЭ) [3] были получены значения q при T'' = 10 К (таблица).

Имитационное исследование метода производилось численным моделированием по методу конечных элементов с помощью пакета программ COMSOL/FEMLAB.

Таблица										
h. Nor	Материал покрытия									
		алюминий		медь						
$n_1, m_2$	$(Fo_{min} =$	19982, Fo <sub>max</sub> =	= 33310)	$(Fo_{min} = 48068, Fo_{max} = 80129)$						
	$ au_{\min}, c$	$\tau_{max}, c$	$q,\mathrm{Bt/m^2}$	$ au_{\min}, c$	$\tau_{max}, c$	q, Bt/m <sup>2</sup>				
0,1	2,1	3,4	4179,6	4,1	6,8	2961,2				
0,2	8,3	13,8	2089,8	16,4	27,4	1480,6				
0,3	18,6	31,0	1393,2	37,0	61,6	987,07				
0,4	33,0	55,1	1044,9	65,7	109,6	740,30				
0,5	51,6	86,0	835,93	102,7	171,2	592,24				
0,6	74,3	123,9	696,61	147,9	246,6	493,53				
0,7	101,2	168,6	597,09	201,3	335,6	423,03				
0,8	132,1	220,3	522,45	262,9	438,3	370,15				
0,9	167,2	278,8	464,40	332,8	554,7	329,02				
1,0	206,4	344,1	417,96	410,8	684,9	296,12				

По данным, полученным численным моделированием, построены термограммы (рис. 11), позволяющие определить минимальное значение толщины полимерного основания  $h_2$ , при котором выполняется условие полуограниченности (7).





Рис. 11. Термограммы, полученные по зависимости (20) – кривая 1 и численным моделированием (кривые 2 – 12) для систем: а) алюминий – ПТФЭ ( $h_1$  = 1 мм) при  $h_2$ : 4, 5, 6, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мм; б) медь – ПТФЭ ( $h_1$  = 0,1 мм) при  $h_2$ : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16 мм

Полученные данные показывают, что условие полуограниченности выполняется в том случае, если толщина металлического покрытия  $h_1$  значительно меньше толщины полимерного основания  $h_2$ . Соответственно, математическая модель применима к многослойным материалам, удовлетворяющим следующим условиям:  $\lambda_1 >> \lambda_2$ ;  $\varepsilon_1 >> \varepsilon_2$ ;  $h_1 < h_2$ .

#### Список литературы

1. Металлополимерные материалы и изделия. Под ред. В.А. Белого. – М.: Химия, 1979. 312 с.

2. Жуков Н.П., Майникова Н.Ф. Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов и изделий: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2004. 288 с.

3. *Мищенко С.В., Муромцев Ю.Л., Цветков Э.И., Чернышов В.Н.* Анализ и синтез измерительных систем. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1995. 238 с.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. 599 с.

5. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.

# МЕТОД КОАКСИАЛЬНЫХ ЦИЛИНДРОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ЗЕОТРОПНЫХ ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ

### Ю.А. Лаптев, А.К. Ушакова, О.Б. Цветков

### Институт холода и биотехнологий СПБ НИУ ИТМО

### max\_iar@gunipt.spb.ru

Исследована теплопроводность перспективной для холодильной техники зеотропной смеси хладагентов R32 и R134a. Использован стационарный метод коаксиальных цилиндров. Ячейка проводимости состояла из двух вертикальных коаксиальных цилиндров, разделенных зазором 0,22 мм. По оси наружного цилиндра диаметром 108 мм и длиной 320 мм просверлено отверстие диаметром 15,11 мм. Цилиндры изготовлены из электролитической меди и тщательно полировались. Наружная поверхность внутреннего цилиндра длиной 0.1 м хромировалась. Рабочий зазор между фторопластовых обеспечивали восемь штифтов. Особенностью цилиндрами конструкции измерительной ячейки является специальный монтажный узел, в капиллярах которого размещались провода нагревателя и термопар. Для уменьшения аксиальных утечек теплоты с торцов внутреннего цилиндра служили фторопластовые пробки. Нагреватель сопротивлением 138 Ом с использованием бифилярной намотки обеспечивал равномерность теплового потока по длине внутреннего цилиндра. Перепад температур в слое вещества измеряли трехспайной медь-констан-тановой термопарой. Дополнительные отпайки позволяли измерять абсолютные температуры цилиндров. Для градуировки термопар «по месту» использовали образцовый платиновый термометр сопротивления ПТС-10, аттестованный в институте метрологии им. Д.И. Менделеева. Тепловая инерция наружного медного цилиндра массой более 20 кг совместно с системой автоматического регулирования обеспечивали стабильность поддержания температуры не хуже 0,005 °C. Вакуумирование гидравлической системы установки проводилось форвакуумным насосом BH-461М и высоковакуумным насосом марки Н-0,0025-2. Требуемое давление создавали тепловым мультипликатором и измеряли образцовым манометром марки МО класса 0,16 и цифровым измерительным преобразователем давления типа ИПДЦ класса 0,06. Электрические измерения проводили с помощью потенциометра типа РЗ63/1 класса 0,001 через бестермоточный переключать БП-220.

Аттестация экспериментальной установки проведена в интервале температур 293–403 К по образцовым веществам: толуолу (марки «ЧДА»), гелию и аргону особой чистоты (99,99 %), хладагенту R22 (99,9 % дифторхлорметана). Смеси хладагентов готовили массовым способом. Погрешность определения состава не превышала 0,2 %. Опыты проводили по изобарам. Использовались различные перепады температур для контроля конвективных искажений молекулярного переноса.

Исследованные образцы хладагентов R32 и R134a предоставлены Государственным институтом прикладной химии (Санкт-Петербург) и содержали соответственно 98,9 % и 99,1 массовых процентов основного вещества. В работе получено 49 экспериментальных значений теплопроводности хладагентов R32, R134a, их смеси для температур до 352,45 К и давлений до 6 МПа.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00337).

# АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

# В.В. Данин

Институт холода и биотехнологий НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

### gaz402@mail.ru

В ходе проведения экспериментальных научных исследований важное значение имеет достоверность полученных данных. Сложность представляет единовременный контроль за всеми необходимыми параметрами. Причем для максимально объективной оценки сбор данных необходимо производить в определенном временном интервале. Необходимые требования закладываются в техническое задание разработки системы сбора данных (ССД), способную обеспечить не только обработку данных, но и автоматическое отображение в графическом или табличном виде.

Описана ССД (система сбора данных) для изучения свободно-конвективного течения вдоль теплонапряженной поверхности.

Для реализации поставленной задачи определялись следующие физические параметры:

- температура на поверхности твердого тела (21 датчик)

- температура потока воздуха (8 датчиков)

- температура воздуха в исследуемом помещении (3 датчика)

- расход воздуха внутри (3 датчика)

- плотность теплового потока (1 датчик)

Использовано 36 измерительных каналов.

Перед построением ССД обращалось особое внимание на критерии подбора элементной базы системы, удовлетворяющие следующим требованиям и условиям:

- элементы системы и программное обеспечение (ПО для сбора данных и ПО для архивирования на ПК) разработаны и изготовлены российским производителем. Выполнение данного условия в значительной мере облегчает работу над созданием ССД.

- ПО должно быть в свободном доступе для пользователя.

Учитывая вышеуказанные критерии, подобранны следующие элементы для ССД:

- <u>аппаратная часть для сбора данных</u>: модуль ввода аналогового сигнала OBEH MB110-224.8A (5 шт.)

- преобразователь интерфейса ARC-485 (USB – RS485)

- программное обеспечение для сбора данных: конфигуратор MB110 (поставляется вместе с модулем в комплекте)

- <u>программное обеспечение для сбора данных с аппаратной части</u>: «OPC-сервер» OBEH для приборов с интерфейсом RS-485 и протоколом OBEH (свободно доступен на сайте производителя http://www.owen.ru)

- <u>программное обеспечение для архивирования данных на ПК</u>: MASTER SCADA (версия на 32 переменных свободно доступна на сайте производителя http://www.insat.ru). SCADA - (*supervisory control and data acquisition*)

# Рисунок 1 Структурная схема передачи данных для исследования свободноконвективного течения.

Датчики (термопары Хромель-Капель) подключены к модулям аналогового ввода MB110-8а. Запрос данных от модулей производился с помощью преобразователя интерфейса ARC-485, который подключен к USB- входу персонального компьютера.



Данные из ПК поступают в «ОРС-сервер», далее «ОРС-сервер» передает данные в «SCADA-систему».

«SCADA-система» позволяла в режиме реального времени считывать измеряемые величины, архивировать их, отображать в графическом виде и таблицах.

В результате применения «SCADA-системы», обработка экспериментальных данных занимала минимальное время, и обеспечивает точную объективную оценку происходящих процессов.

### Настройка ССД включала:

1- Установку программного обеспечения:

- конфигуратор MB110 (поставляется в комплекте с модулем MB100-8a)

- «ОРС-сервер» Овен для приборов с 485 интерфейсом (с сайта производителя)

- SCADA-система (с сайта производителя)

2- Настройка подключаемых датчиков:

После подключения аппаратной части (MB110-8a) в соответствии с руководством по эксплуатации, прибор настраивали на определенный тип датчика и производили его тарировку. Тарировка датчиков производилась в программе «конфигуратор MB110» по двум температурам 0 °C и 100 °C (при 760 мм.рт.ст. соответственно).

3-Настройка ОРС-сервера:

Настройка OPC-сервера производилась с помощью программы «OPC-сервер для приборов OBEH с 485 интерфейсом». В программе указываются опрашиваемые COM-порты и типы приборов с индивидуальным адресом, подлежащие запросу. На рисунке 2 показана настройка «OPC-сервера».



COM3 C	ом4:		M5:	COM6:		COM11:	4
Включить направление	F · -		приборы	Добавит	Þ	Удалить	No.
Скорость	115200	•	Вид	Адрес	Наз	Название	
Бит данных	8	٣	8 бит 💽	8	TPM2	TPM202 v2.0020	
Четность	Отсутствует	•			IFM2	TFM202 v2.0020	
Стоп-биты	1	•			TPM1	33	
Период опросе, мо	1000	÷			TFM1 CM8	51	1
Задержка при опросе,но	10	-			ПКЛІ		-
Перезапросов при сбое	2	÷					
Контроль передечи	Пиния RTS	Ψ.					
Оборчдование с доп. тай	мачтом	Г					

4-Настройка «SCADA- системы»:

В дерево программы «SCADA- системы» включали раннее настроенный «OPC-сервер» - программа которая является связующим звеном для передачи данных между «SCADA- системой» и подключенными устройствами.



Рисунок 3 Добавление «OPC-сервера» MASTER SCADA.

После добавления «OPC-сервера», выбирали из группы команд «Элементы управления» кнопку «флажок» (галочка) и отмечали с ее помощью желаемые каналы, которые необходимо зафиксировать для дальнейшей работы в программе. Далее в дерево системы включали системную папку «Новый объект», в которую добавляли

требуемые системные элементы – «примитивы»: графические, мнемосхемы, таблицы (добавленный объект необходимо связать с компьютером в разделе «Общее»). (Более подробную информацию по настройке можно найти по следующему адресу: http://kipservis.ru/kipia\_primenenie/podkluchenie\_trm202\_masterscada.htm)

Литература:

1-Применение технологий ОРС, Ковязин Р.Р., Платунов А.Е.

2- ОРС сервер для приборов ОВЕН

http://www.priborika.ru/katalog/programs/po/opc\_serv.pdf

3-Вычисление в MASTER SCADA

http://www.insat.ru/services/support/art\_step\_by\_step/master%20scada%20calculation.pdf 4- MASTER SCADA Основы проектирования Том 2

http://www.masterscada.ru/services/support/art\_step\_by\_step/Metod.pdf

# КАРТИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА В NIR-HDRI-ТЕРМОГРАФИИ В СМОЅ-ЛАБОРАТОРИЯХ НА ЧИПЕ

# О.В. Градов<sup>1</sup>, А.В. Нотченко<sup>2</sup>

1 - ИХФ РАН, НЦН РАМН 2 - МГТУ им. Н.Э. Баумана

### o.v.gradov@gmail.com

В настоящее время большое распространение получают методы температурного мэпинга в ближнем инфракрасном диапазоне (NIR) в лабораториях на чипе [1] и микрофлюидной калориметрии в микроканальных реакторах, конструктивно аналогичных лабораториям на чипе [2]. Приложения термофлюидики (термогидродинамики), возникающие при этом [3], могут быть экстраполированы в биотехнические области - к термоциклированию генома, термостатированию в культивации клеток и тканей, измерениям в биотермодинамике.

Общеизвестно, что большая часть приборов в термографии базируется на использовании КМОП (как правило, InSb, InGaAs, CdHgTe) [4]. Сложные конструкции чувствительных приборов, предусматривающие криогенное охлаждение жидким азотом или охладителем в цикле Стирлинга, обычные для больших термографических устройств, не применяются в микроминиатюрных лабораториях на чипе в виду теплоемкости конструкции в локальных масштабах, вследствие чего является неизбежным использование неохлаждаемых матриц [5] при работе с биологическими объектами. Однако в таком случае следует применять и другие характеристики экспонирования КМОП, обеспечивающие фиксацию в имеющемся динамическом диапазоне максимума информации при минимуме шума без охлаждения.

Ранее нами разрабатывались спектрозональные лаборатории на чипе на базе ПЗСматриц, смонтированных для сканирования гемоцитометрических камер [6]. При удалении с ПЗС или КМОП матриц антиалиасного фильтра либо установке фильтра, пропускающего ИК-излучение и фильтрующего видимую область спектра они могут быть использованы для термографии микромасштабных объектов на лабораториях на чипе в NIR-диапазоне, так как тепловое излучение («calorific rays» Гершеля) лежит в области от 0.74 мкм, отлично регистрируемой большинством светочувствительных матриц при достаточно длительных экспозициях. Для достижимости достаточного экспонирования матриц нами предлагается использование технологии HDRI (High Dynamic Range Imaging), позволяющей работать в более широком динамическом диапазоне / диапазоне яркостей [7, 8] при множественных экспозициях и извлечении красного (R) спектрозонального канала с помощью программ типа AM Lab Hesperus с последующим картированием градиента в псевдоцвете а рамках цифровой HDRIобработки. Это мало чем будет отличаться от применения классических хромогенных (спектрозональных) пленок с воспроизведением условным (false-color) 30Н инфракрасного спектра (напр., Kodak Ektachrome Infrared Film), за исключением того, что КМОП с разделением по спектрозональным каналам позволит более корректно выделить область теплового излучения в R-канале, чем это возможно в аналоговой регистрации. В настоящее время нами ведётся апробация описанных принципов на лабораториях на чипе.

### Литература.

1. Kakuta N., Fukuhara Y., Kondo K., Arimoto H., Yamada Y. Temperature imaging of water in a microchannel using thermal sensitivity of near-infrared absorption. Lab Chip, Vol. 11, pp. 3479-3486 (2011).

2. Hany C., Pradere C., Toutain J., Batsale J.-C. A millifluidic calorimeter with infrared thermographyfor the measurement of chemical reaction enthalpyand kinetics. Quantitative IR Thermography Journal, Vol. 5, Issue 2, pp. 211-229 (2008).

3. Astarita T., Carlomagno G.M. Infrared Thermography for Thermo-Fluid-Dynamics, 246 p., Springer, 2013 (in press).

4. Rogalski A. Infrared Detectors, 898 p., CRC Press, 2010.

5. Kruse P.W. Uncooled Thermal Imaging Arrays, Systems, and Applications, 108 p., SPIE Publications, 2001.

6. Notchenko A.V., Gradov O.V. Elementary morphometric labs-on-a-chip based on hemocytometric chambers with radiofrequency culture identification and relay of spectrozonal histochemical monitoring. Journal of Radio Electronics (Begell House Lib.), 2012 (in press).

7. Nightingale D. Practical HDR, Second Edition: A complete guide to creating High Dynamic Range images with your Digital SLR, 176 p., Focal Press, 2012.

8. Bloch C. The HDRI Handbook 2.0, 500 p., Rocky Nook, 2012.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИНВЕРСИЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ДИАГНОСТИКИ ОСТАТКА НЕФТЕПРОДУКТА В РЕЗЕРВУАРЕ

#### В.М. Колыхалин

### СПбГУКиТ, Санкт-Петербург, Россия

#### cap-007@mail.ru

С целью оценки технической точности акустического способа диагностики остатка нефтепродукта в железнодорожной цистерне анализируется температурное поле в колеблющихся потоках нефтепродукта, подаваемого внутрь цистерны через форсунки гидромонитора для размыва твердого остатка. Обнаружено, что вблизи поверхности твердого остатка нефтепродукта образуется тепловой колеблющийся пограничный слой, толщина которого находится из сравнения уравнения энергии и уравнения движения. Турбулентные стационарные потоки включают в себя большой диапазон частот колебаний параметров потока. Колеблющийся поток определенной частоты может избирательно включаться в энергетический спектр турбулентных пульсаций. Рассматривается возможность возбуждения турбулентных пульсаций, частоты которых близки к частоте вынужденных колебаний. Наличие в цистерне нескольких сред с различными температурами поверхностей приводит к существенной неравномерности теплового поля. В связи с этим рассматриваются компоненты, определяющие асимметрию теплового излучения.

Увеличением объема экспорта нефтепродуктов в страны дальнего и ближнего зарубежья приводит к необходимости повсеместного повышения точности контроля не только качества, но их объема (массы) с различной плотностью в передвижных средствах авто- и железнодорожного транспорта. Существующая практика определения состояния наполнения и слива нефтепродуктов базируется на абсолютных методах линейных измерений плоских уровней при типовом агрегатном (жидком) состоянии для горизонтального положения резервуаров цилиндрической формы. Обычный визуальный контроль объема нефтепродуктов (с помощью рулетки и калибровочных таблиц) приводит к значительным затратам времени и не обеспечивает необходимой точности.

Акустический способ удобно использовать для контроля состояния слива мазута из железнодорожных цистерн, которые не имеют теплоизоляции как в стационарах, а время их стоянки регламентируется расписанием. Отсутствие последней в зимнее время приводит к застыванию мазута на стенках цистерны в виде достаточно твердого осадка сложной формы, что вызывает необходимость применения специального технологического процесса.

Акустические колебания в железнодорожной цистерне возбуждаются нижними форсунками гидромонитора, находящимися в жидкой фазе нефтепродукта (рис.1).



Рис.1. Схема выгрузки нефтепродукта и размыва остатка: УНС – устройство нижнего слива, МК- микрофон, Ш – шумомер, ПК - компьютер

К технологическим особенностям, оказывающим существенное влияние на надежность акустических измерений относятся: повышение температуры нефтепродукта от  $0^{\circ}$ С до +80°С; изменение температуры воздушного объема внутри цистерны от -10°С (внешняя температура в зимнее время) до +40°С, сопровождающееся испарением легких фракций нефтепродуктов и воды; изменение плотности нефтепродукта при нагреве.

Наличие здесь автономного источника, создающего турбулентный шум струй гидромониторов позволяет применить более точный объективный контроль остатка, в том числе и дистанционный. Контролируется  $\Delta N$  (Vм) – относительный (по давлению, например, в «пустой» цистерне) уровень звукового давления при разных объемах Vм (массе) мазута посредством микрофона с частотно-избирательным измерительным устройством (стандартный шумомер с выходом на ПК). Регистрация спектров и соответствующих уровней - в широкой или узких полосах или, точнее, разницы уровней давления  $p_0$  (в практически пустой) и  $p_i$  (в заполненной цистерне), т.е.  $\Delta N=20lg(p_0/p_i)$  осуществляется в зависимости от степени заполнения емкости [1].

Нестабильность воздушной среды, которая приводит к хаотическим изменениям в определенных границах плотности воздуха, атмосферного давления, скорости распространения колебаний и, тем самым, уровня испытательного сигнала существенно влияет на точность акустической диагностики. Кроме того, нестабильность среды обуславливает возникновение значительного уровня низкочастотных помех.

В зависимости от соотношения между характерным размером остатка и длиной волны колебаний (например, колебаний скорости) колеблющиеся потоки можно подразделить на две группы: длинноволновые колебания (характерный размер остатка меньше половины длины волны колебаний  $L < \lambda/2$ ) и коротковолновые колебания (характерный размер остатка больше половины длины волны колебаний  $L \ge \lambda/2$ ). Последнюю группу колеблющихся потоков можно подразделить на две подгруппы: резонансные и нерезонансные колебания. Резонансные колебания возникают, если частота колебаний совпадает с собственной частотой колебаний воздушного объема резервуара.

С целью оценки технической точности акустического способа диагностики остатка нефтепродукта анализируется температурное поле в колеблющихся потоках, показывающее, что основные изменения колебаний температуры наблюдаются вблизи поверхности тела. Обнаружено, что вблизи поверхности твердого остатка нефтепродукта образуется тепловой колеблющийся пограничный слой.

Из сравнения уравнения энергии и уравнения движения находится толщина колеблющегося теплового пограничного слоя:

$$\delta_{\kappa.m.} = \sqrt{\frac{2c}{\omega}}, \qquad (1)$$

где с – коэффициент температуропроводности.

Рассмотрим влияние колебания скорости внешнего потока с постоянной амплитудой колебаний на тепловой пограничный слой в предположении, что диссипацией кинетической энергии можно пренебречь. Это допущение может быть оправдано для сравнительно небольших амплитуд колебания скорости. Уравнение теплового пограничного слоя для степенного закона изменения скорости  $u_0 = Ax^m$  относительно безразмерных параметров имеет вид [2]:

- для осредненного движения

$$\frac{1}{\Pr} \frac{\partial^2 \theta_0}{\partial \eta^2} + \frac{m+1}{2} f_0 \frac{\partial \theta_0}{\partial \eta} = 0, \qquad (2)$$

где Pr – критерий Прандтля,  $\theta_0$  – температура,  $\eta$  – коэффициент объемной вязкости, m – коэффициент потерь,  $f_0$  – частота колебаний;

- для пульсационного движения

$$\frac{1}{\Pr}\frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2} + \frac{m+1}{2}f_0\frac{\partial h}{\partial \eta} - (1-m)\frac{\partial f_0}{\partial \eta}\zeta\frac{\partial h}{\partial \eta} = -\frac{m+1}{2}g\frac{\partial \theta_0}{\partial \eta} - (1-m)\zeta\frac{\partial \theta_0}{\partial \eta}\frac{\partial h}{\partial \zeta}, (3)$$

где ξ – коэффициент сопротивления трению, g – ускорение силы тяжести.

Решение уравнений теплового пограничного слоя можно представить в виде степенного ряда для больших и малых значений чисел Струхаля. В частности для малых значений чисел Sh

$$h(\eta, Sh) = \sum_{k=0}^{n} \zeta^{k} h_{k}(\eta), \qquad (4)$$

тогда значение числа Нуссельта будет определяться степенным рядом

$$\frac{Nu_{x}}{\sqrt{\text{Re}}} = -\left[\theta'(0) + \varepsilon \exp(i\omega t)\zeta^{k}h_{k}'(0)\right],$$
(5)

где Nux – критерий Нуссельта, Re – критерий Рейнольдса.

При увеличении частоты наблюдается сдвиг по фазе между колебаниями скорости внешнего потока и коэффициентом теплоотдачи. В общем случае коэффициент является величиной комплексной, мнимая часть которого характеризует фазу колебаний.

Турбулентные стационарные потоки включают в себя большой диапазон частот колебаний параметров потока. Колеблющийся поток определенной частоты может избирательно включаться в энергетический спектр турбулентных пульсаций. Турбулентные пульсации, частоты которых близки к частоте вынужденных колебаний, могу возбуждаться, тогда как турбулентные пульсации с другой частотой, наоборот, могут подавляться под действием вынужденных колебаний.

В случае высокочастотных колебаний, когда толщина колеблющегося пограничного слоя много меньше, чем толщина стационарного вязкого подслоя ( $\delta \kappa / \delta 0 < 1$ ), в первом приближении можно считать, что влияние колеблющегося потока сказывается только в вязком подслое, тогда как в турбулентном ядре профиль скорости квазистационарный. В этой области возможен приближенный теоретический анализ, основанный на методе расчета для ламинарного колеблющегося пограничного слоя.

В случае средних частот колебаний толщина колеблющегося пограничного слоя больше, чем толщина вязкого подслоя ( $\delta k/\delta 0 > 1$ ), и вынужденным колебаниям будет подвергаться не только вязкий подслой, но и профиль скорости в турбулентном ядре потока. Поскольку турбулентная вязкость в ядре потока значительно больше, чем в пристеночной области, то деформация профиля скорости в основном будет наблюдаться вблизи поверхности твердого остатка нефтепродукта. При ускорении потока профиль скорости будет более заполненным, а при замедлении, наоборот, менее заполненным по сравнению со стационарным случаем. Колебания профиля продольной скорости будут сопровождаться колебаниями поперечной скорости потока.

Таким образом, влияние колеблющегося потока на теплообмен при турбулентном режиме течения обусловлено, во-первых, изменением коэффициента турбулентной теплопроводности посредством воздействия вынужденных колебаний на энергетический спектр турбулентных пульсаций, во-вторых, вынужденные колебания продольной скорости генерируют колебания поперечной скорости потока, что приводит к дополнительному поперечному переносу количества тепла.

Наличие в цистерне нескольких сред с различными температурами поверхностей приводит к существенной неравномерности теплового поля. В связи с этим отметим следующие компоненты, определяющие асимметрию теплового излучения: излучатели тепловой асимметрии, измерение тепловой асимметрии.

Асимметричное тепловое излучение  $\Delta T_{pr}$  определяется как разница температур в одной плоскости между двумя противоположными сторонами небольшого элемента *de*, лежащего в некоторой плоскости. Тепловое излучение плоскости  $T_{pr}$  - параметр, который описывает направление излучения и зависит от угла между *de* и излучающей

плоскостью. Среднее значение теплового излучения плоскости  $\bar{t}_r$  характеризует излучение от всей поверхности в окружающее пространство, в то время как  $\Delta T_{pr}$  и  $T_{pr}$  описывают влияние только на небольшой элемент плоскости *de*.

Рассмотрим неоднородные или асимметричные тепловые излучения в свободном (от нефтепродукта) воздушном объеме от следующих поверхностей: А1 - стальной оболочки цилиндра; А2 - открытого смотрового люка; А3 - твердого остатка нефтепродукта; А4 - нефтепродукта, нагретого до температуры T = 80°C (рис.2).



Рис.2. Расположение плоскостей, определяющих асимметрию теплового излучения.

Для расчета Т<sub>р</sub> используется следующее выражение:

$$T_{pr} = T_1 F_{p-1} + T_2 F_{p-2} + \dots T_n F_{p-n},$$
(6)

где: Tn – температура n-ой поверхности; Fp-n – угловой коэффициент между элементом плоскости *de* и n-ой поверхностью,  $\sum F_{p-n} = 1$ .



Рис.3. Перпендикулярное расположения de относительно излучаемой поверхности.

Для определения угловых коэффициентов Fp-n используют диаграммы, полученные для цилиндрических резервуаров при перпендикулярном (рис.3) и параллельном (рис.4) расположения *de* и излучаемых поверхностей.



Рис.4. Параллельное расположения de относительно излучаемой поверхности.

Для аналитического расчета Fp-n при параллельном расположения *de* и излучаемой поверхности используется следующая формула:

$$F_{de-n} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{x}{\sqrt{1+x^2}} \tan^{-1} \frac{y}{\sqrt{1+x^2}} + \frac{y}{\sqrt{1+y^2}} \tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{1+y^2}} \right), \tag{7}$$



Рис.5. Расположения элемента плоскости de относительно излучаемой поверхности.

Для расчета Fp-n при перпендикулярном расположения *de* и излучаемой поверхности применяется выражение:

$$F_{de-n} = \frac{1}{2\pi} \left( \tan^{-1} \frac{1}{y} - \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right), \tag{8}$$

где x = a/b, y = c/b.

Используя формулу (8), найдем асимметрию теплового излучения  $\Delta$ Tpr для случая, например, когда *de* расположено на расстоянии  $c_1 = 0,6$ м от поверхности A<sub>1</sub> и  $c_2 = 0,6$ м - от поверхности A<sub>3</sub>. При этом учтем, что температура торцевой стенки цистерны T<sub>1</sub> = 20°C, температура остатка нефтепродукта T<sub>2</sub> = 8°C, температура воздуха внутри резервуара T<sub>3</sub> = 30°C. Тогда, тепловое излучение в направлении торцевой стенки принимает значение Tpr = 15°C, в направлении поверхности остатка - Tpr = 31,1°C.

Следовательно, асимметрия теплового излучения в пределе элемента плоскости de имеет величину  $\Delta$ Tpr = 16,1°C.

Подобным способом можно рассчитать значение асимметрия теплового излучения в любой точке воздушного объема резервуара.

Анализ температурного поля в колеблющихся потоках показывает, что вблизи поверхности твердого остатка нефтепродукта образуется тепловой колеблющийся пограничный слой. Нестабильность воздушной среды, которая приводит к хаотическим изменениям в определенных границах плотности воздуха, атмосферного давления, скорости распространения колебаний и, тем самым, уровня испытательного сигнала существенно влияет на точность акустической диагностики. Кроме того. нестабильность среды обуславливает возникновение значительного уровня низкочастотных помех. С учетом вышеизложенного, наиболее приемлемым подходом к решению задачи оценки объема остатка нефтепродукта в цистерне является метод нормирования - построение калибровочного графика зависимости уровня звукового давления от объема воздуха и применение его как эталонного для однотипных цистерн, когда измеряется только уровень звукового давления микрофоном, а объем воздуха (а, значит, и объем нефтепродукта) определяется по калибровочному графику [3].

### Библиографические ссылки

- 1. Колыхалин В. М. Различные способы акустической диагностики твердого остатка нефтепродуктов в железнодорожных цистернах: Известия Самар. науч. центра РАН. Спец. вып. ELPIT–2005 // Самар. науч. центр РАН. Самара, 2005.
- 2. Bruel P.V. Local Thermal Discomfort. Technical Review, Denmark, 1985. №1
- Колыхалин В. М., Давыдов В. В. Способ определения объема остатка твердого нефтепродукта в железнодорожном вагоне-цистерне. Патент на изобретение РФ № 2348015. – М. Федерал. служ. по интеллект. собст., петен. и товар. знакам. – RU 2348015 С1. Заявл. 2007. – Опубл. 27. 02. 2009. – Бюл. № 6.
# МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, УЧИТЫВАЮЩЕГО ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

### А.В. Рыков, С.В. Рыков

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

#### togg1@yandex.ru

В настоящее время для расчета равновесных свойств жидкости и газа в окрестности критической точки нашли применение как уравнения состояния в параметрической форме [1], так и в физических переменных [2]. Причем неаналитические уравнения состояния в физических переменных могут быть использованы для расчета термодинамических характеристик технически важных веществ в широкой области состояний [3, 4]. Структурная форма таких уравнений состояния имеет следующий вид:

$$F(\rho,T) = F_0(T) + F_p(\rho,T) + F_H(\rho,T).$$
<sup>(1)</sup>

В левой части уравнения (1) стоит свободная энергия Гельмгольца, а в правой – слагаемые  $F_p(\rho,T)$  и  $F_h(\rho,T)$ , которые "отвечают" за передачу идеально-газовых составляющих термодинамических функций, регулярной и нерегулярной (околокритической) части термодинамической поверхности, соответственно. Поэтому разработка асимметричных масштабных уравнений состояния в физических переменных в виде

$$F(\rho,T) = F_p(\rho,T) + F_H(\rho,T)$$
<sup>(2)</sup>

является актуальной и с точки зрения совершенствования структуры неаналитических единых уравнений состояния, учитывающих асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры.

В работе [5], предложено асимметричное масштабное уравнение состояния

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T) = \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i + \omega \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau^i + \sum_{i=1}^{n_3} D_i \omega^i + \sum_{i=0}^{n_4} f_i(t) \tau_s^{2-\alpha+\Delta_i} a_i(\tilde{x})$$
(3)

Здесь  $p_c$  – критическое давление;  $\alpha$  – критический индекс изохорной теплоемкости;  $\Delta_0 = 0$ ;  $\Delta_1 = \Delta$  – неасимптотический критический индекс;  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$  – асимметричные критические индексы;  $\tau = T/T_c - 1$ , где  $T_c$  – критическая температура;  $\tilde{x} = \tau/\tau_s$  – обобщенная масштабная переменная;  $a_i(\tilde{x})$  – масштабные функции свободной энергии;  $\omega = \rho/\rho_c$ ,  $\rho$  и  $\rho_c$  – плотность и критическая плотность, соответственно.

Функции  $f_i(t)$  описываются зависимостями:

$$f_0(t) = \sum_{j=1}^3 U_j t^{-j}$$
 и  $f_i(t) = U_4 / t$  при  $i = 2, 3, 4$ 

В [5] показано, что для того, чтобы учесть особенности поведения термодинамической поверхности в критической области, т. е. удовлетворить следующим зависимостям: – на критической изотерме:

$$\begin{split} \Delta p \big|_{\tau=0} &= \pm D_0 \left| \Delta \rho \right|^{\delta} + D_1 \left| \Delta \rho \right|^{\delta+1} \pm D_2 \left| \Delta \rho \right|^{\delta+\Delta/\beta} + \left| \Delta \rho \right|^{\delta+\Delta_1/\beta}, \\ \Delta \mu \big|_{\tau=0} &= \pm B_1 \left| \Delta \rho \right|^{\delta} \pm B_2 \left| \Delta \rho \right|^{\delta+\Delta/\beta} + \left| \Delta \rho \right|^{\delta+\Delta_1/\beta}, \\ \tilde{C}_{\nu} \big|_{\tau=0} &= C_1^{(1)} \left| \Delta \rho \right|^{-\alpha/\beta} + C_2^{(1)} \left| \Delta \rho \right|^{(-\alpha+\Delta)/\beta} \pm C_3^{(1)} \left| \Delta \rho \right|^{(-\alpha+\Delta_1)/\beta}, \end{split}$$
(4)

- на критической изохоре:

$$\begin{split} \Delta p \big|_{\Delta \rho = 0} &= D_{-1} \big| \tau \big| + D_0 \big| \tau \big|^{2-\alpha} + D_1 \big| \tau \big|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 \big| \tau \big|^{1+\Delta_2}, \\ \Delta \mu \big|_{\Delta \rho = 0} &= B_1 \big| \tau \big|^{1+\Delta_2} \pm B_2 \big| \tau \big|^{\gamma+1} \pm B_3 \big| \tau \big|^{\gamma+1+\Delta}, \\ \tilde{C}_{\nu} \big|_{\Delta \rho = 0} &= C_1 \tau^{-\alpha} + C_2 \tau^{-\alpha+\Delta} + C_3 \tau^{-\alpha+\Delta_2} + C_4 \tau + const, \end{split}$$
(5)

- на линии равновесия:

$$\begin{split} \Delta p \big|_{\tau=\tau_{\mu}} &= D_{-1} \big| \tau_{\mu} \big| + D_{0} \big| \tau_{\mu} \big|^{2-\alpha} + D_{1} \big| \tau_{\mu} \big|^{2-\alpha+\Delta} + D_{2} \big| \tau_{\mu} \big|^{2-\alpha+\Delta_{1}}, \\ \Delta \mu \big|_{\tau=\tau_{\mu}} &= B_{1} \big| \tau_{\mu} \big|^{1+\Delta_{2}} \pm B_{2} \big| \tau_{\mu} \big|^{\gamma+1} \pm B_{3} \big| \tau_{\mu} \big|^{\gamma+1+\Delta}, \\ \tilde{C}_{\nu} \big|_{\tau=\tau_{\mu}} &= C_{1}^{\pm} \big| \tau_{\mu} \big|^{-\alpha} + C_{2}^{\pm} \big| \tau_{\mu} \big|^{-\alpha+\beta} + C_{3}^{\pm} \big| \tau_{\mu} \big|^{-\alpha+\Delta} + C_{4}^{\pm} \big| \tau_{\mu} \big|^{-\alpha+\Delta_{1}} + C_{5}^{\pm} \tau_{\mu} + const, \end{split}$$
(6)

масштабные функции  $a_i(\tilde{x})$  в (3) должны иметь следующую структуру:

$$a_i(\tilde{x}) = \sum_i A_i(\tilde{x} + x_i)^{2-\alpha+\Delta_i} + \sum_i B_i(\tilde{x} + x_i)^{\beta\delta+\Delta_i} + \sum_i C_i(\tilde{x} + x_i)^{\gamma+\Delta_i} + D_i.$$
(7)

Здесь  $\tilde{x} = \tau / \tau_s$  – обобщенная масштабная переменная, которая позволяет определить положение на термодинамической поверхности линии насыщения на основе равенства:  $\tilde{x} = -x_0$ , где  $\tau_{\mu} = -x_0 \tau_s$ ;  $x_0$  – параметр линии фазового равновесия.

Уравнение (3), (7) в соответствие с современной теорией критических явлений (4)–(6) описывает поведение термодинамической поверхности в широкой окрестности критической точки. Однако рабочая область этого уравнения ограничена по плотности  $0,66\rho_c \le \rho \le 1,43\rho_c$  и по температуре  $T_s \le T \le 1,15T_c$ .

В данной работе применительно к описанию равновесных свойств аргона рассмотрено модифицированное асимметричное масштабное уравнение

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T) = \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i + \omega \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau^i + \frac{\tau^2}{t^2} \left(1 + \frac{x_0}{\tilde{x}}\right)^2 \sum_{i=1}^6 D_i \omega^i + \sum_{i=0}^4 f_i(t) \tau_s^{2-\alpha+\Delta_i} a_i(\tilde{x}), (8)$$

которое обеспечивает выполнение равенств (1) и (2) в каждой точке линии фазового равновесия.

Термическое уравнение состояния, полученное на основе (5), имеет вид:

$$\frac{p}{p_{c}} = -\sum_{i=1}^{n_{1}} A_{i} \tau^{i} + \sum_{i=1}^{6} D_{i} \left( (i-1) \omega^{i} \left( 1 - \frac{T_{n}}{T} \right)^{2} - \omega^{i} \left( 1 - \frac{T_{n}}{T} \right) \frac{T_{n}}{T} \right) + \sum_{i=0}^{4} f_{i}(t) \tau_{s}^{1-\alpha+\Delta_{i}} \left( \omega \tau_{s}' h_{i}\left(\tilde{x}\right) - \tau_{s} a_{i}\left(\tilde{x}\right) \right).$$
(9)

Масштабные функции  $a_i(\tilde{x})$ , входящие в уравнение (5), рассчитываются на основе выражений (4) и имеют вид:

$$a_0(\tilde{x}) = A_{01} \left[ \left( \tilde{x} + x_{01} \right)^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}} \left( \tilde{x} + x_{02} \right)^{2-\alpha} \right] + B_{01} \left( \tilde{x} + x_{03} \right)^{\gamma} + C_0.$$
(10)

$$a_{1}(\tilde{x}) = A_{11} \left[ \left( \tilde{x} + x_{11} \right)^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{12}}{x_{11}} \left( \tilde{x} + x_{12} \right)^{2-\alpha+\Delta} \right] + B_{11} \left( \tilde{x} + x_{13} \right)^{\gamma+\Delta} + C_{1},$$
(11)

$$a_{2}(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{21})^{2-\alpha+\Delta_{2}} - \frac{x_{21}}{x_{22}} (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta_{2}} + C_{2}, \qquad (12)$$

$$a_{3}(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{31})^{\gamma + \Delta_{3}} + C_{3}, \qquad (13)$$

$$a_4(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{41})^{\gamma + \Delta_3} - (\tilde{x} + x_{42})^{\gamma + \Delta_3} + C_4.$$
(14)

Здесь

$$A_{01} = -\frac{ak\gamma_1}{2\alpha b^2 \alpha_1 (1-\varepsilon)}, \ B_{01} = \frac{a}{2k}, \ A_{11} = -\frac{ek(\gamma + \Delta)}{2\alpha b^2 \alpha_{11}}, \ B_{11} = \frac{e}{2k}.$$

Значения коэффициентов  $C_i$  (где i = 0, 1, ..., 4) определяются из равенств:  $(2 - \alpha + \Delta_i)a_i(\tilde{x} = -x_0) - \tilde{x}a'_i(\tilde{x} = -x_0) = 0$ . Тем самым обеспечивается строгое выполнение равенства химических потенциалов и согласованность термических свойств в каждой точке линии фазового равновесия.

Поиск коэффициентов уравнения состояния (3) проводился по программе, разработанной на Фортране и реализующей процедуру SVD. При этом использовалась экспериментальная информация о термических свойствах в однофазной области и на линии фазового равновесия [6–10], а так же данные об изохорной теплоемкости [11]. В результате параметрам уравнения присвоены следующие значения:

 $T_c = 150,66 \text{ K}; \ p_c = 4,8634 \text{ MΠa}; \ \rho_c = 535,1 \text{ kg/m}^3; \ \alpha = 0,11; \ \beta = 0,325; \\ \Delta = 0,5; \ x_{01} = 0,576; \ x_{02} = 0,967; \ x_{03} = 0,6580; \ x_{11} = 0,936; \ x_{12} = 2,102; \ x_{13} = 0.936; \\ x_{21} = 0.636; \ x_{22} = 2.125; \ x_{31} = 1,159; \ x_{41} = 1,99; \ x_{42} = 1,97; \end{cases}$ 

 $A_1 = 9,0961529259327; A_2 = -7,1341878308176; A_3 = 2,4715048204117;$ 

 $A_3 = 1,9850220171171; B_1 = -3,5976581476968; B_2 = 0,13211478850447;$ 

 $B_3 = 4,7414104512443; \qquad B_4 = -6,1755960755375; \qquad D_1 = 2,8099639370515; \\ D_2 = 0;$ 

$$\begin{split} D_3 = &15,415884983326; \ D_4 = &8,3735578818446; \ D_5 = &-28,431739748254; \\ D_6 = &13,378901900718; \ U_1 = &18,723051659881; \ U_2 = &-13,594442677256; \\ U_3 = &8,8370693161083; \ U_4 = &-1,6057175132857; \ U_5 = &0,63747983642287; \\ U_6 = &1,2042168642875; \ U_7 = &48,518078958504; \ \Delta_2 = &1-\alpha + \beta; \ \Delta_3 = &2\Delta_2. \end{split}$$

Среднеквадратические отклонения рассчитанных по уравнению состояния (9) от экспериментальных данных [6–11] составили: плотности в однофазной области –  $\delta\rho = 1,1\%$ ; изохорной теплоемкости –  $\delta C_{\nu} = 1,8\%$ ; плотности на паровой ветви линии насыщения –  $\delta\rho^{-} = 0,7\%$ ; плотности на жидкостной ветви линии насыщения –  $\delta\rho^{+} = 0,6\%$ . Отклонения изохорной теплоемкости аргона, рассчитанных по уравнению состояния (9), от опытных данных [11] представлены на рис. 1.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что предложенное уравнение состояния аргона с приемлемой точностью описывает термические и калорические свойства аргона в диапазоне: по плотности –  $0,56\rho_c \le \rho \le 1,9\rho_c$ , и по температуре –  $T_s \le T \le 1,3T_c$ .





Рис. 1. Отклонения значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по уравнению состояния данной работы от экспериментальных данных Анисимова и др. [11] на изохорах: 1 – 309,6 кг/м<sup>3</sup>; 2 – 383,4 кг/м<sup>3</sup>; 3 – 604,0 кг/м<sup>3</sup>; 4 – 509,3 кг/м<sup>3</sup>; 5 – 418,8 кг/м<sup>3</sup>; 6 – 439,9 кг/м<sup>3</sup>; 7 – 383,4 кг/м<sup>3</sup>; 8 – 604,0 кг/м<sup>3</sup>; 9 – 509,3 кг/м<sup>3</sup>; 10 – 418,8 кг/м<sup>3</sup>; 11 – 604,0 кг/м<sup>3</sup>; 12 – 509,3 кг/м<sup>3</sup>; 13 – 418,8 кг/м<sup>3</sup>

#### Список литературы

1. Kiselev S.B., Huber M.L. Thermodynamic properties of R32 + R134a and R125 + R32 mixtures in and beyond critical region // J. Refrig. -1998, -V. 21,  $N_{2}$  1, -P. 64–76.

2. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. – 2008. – № 2. – С. 36–39.

3. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R23. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 235...460 К и давлений 0,01...25 МПа. ГСССД 214–06. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.06.2006 г., № 816–06 кк.

4. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R– 218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160...470 К и давлений 0,001...70 МПа. ГСССД 211–05. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.12.2005 г., № 813–05 кк. 5. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.

6. Шавандрин А.М., Потопова Н.М., Чашкин Ю.Р. Исследование кривой сосуществования жидкость-пар аргона в широкой области температур методом квазистатических термограмм // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов 1975. – Вып.9. – С. 141–146.

7. Verbeke O.B., Jansoone V., Gielen H, De Boelpaep J. The equation of state of fluid argon and calculation of the scaling exponents // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, № 12, – P. 4076–4085.

8. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compassibility isotherms of argon at temperature between -250C and -155 oC, and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // Physica - 1958. V. 24, No 8. P. 659–671.

9. Michels A., Levelt J.M., Wolkers G.I. Thermodynamic properties of Argon at temperatures between 0°C and −140°C and at densities up to 640 Amagat (Pressures up to 1050 Atm.) // Physica – 1958. V. 24, № 8. P. 679–687.

10. Michels A., Wijker Hub., Wijker H.K. Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressure up to 2900 atmospheres // Physica. -1949. - V. 15,  $N_{2} 7. - P. 627-633$ .

11. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Результаты экспериментального исследования теплоемкости Сv аргона в однофазной и двухфазной областях // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд–во стандартов. – 1978. – Вып. 12. – С. 86–106.

# МОДУЛЯТОР ТЕПЛОВОГО ИЗУЧЕНИЯ

## В.В. Мешков, А.Д. Ивлиев

# ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический университет», Екатеринбург, Россия

## ad\_i@r66.ru

Температуропроводность и теплоемкость являются одними из важных теплофизических величин. Их измерение может осуществляться различными методами. В представленной измерительной установке используется метод температурных волн, обладающий высокими метрологическими характеристиками. Температурные волны в исследуемых образцах создаются модулированным излучением лазера.

Модулятор теплового излучения, будучи принципиально важным элементом конструкции установки, является и источником погрешностей измерения. Во всех ранее созданных установках он представлял собой электромеханический амплитудный модулятор теплового изучения, с электрическим приводом от щеточного двигателя постоянного тока с аналоговой или цифровой системой управления.

Нами был разработан модулятор, в котором в качестве электропривода используется вентильный двигатель (бесколлекторный двигатель постоянного тока или сервопривод; управление им осуществляется методом широтно-импульсной модуляции). Характеристики вентильных двигателей превосходят характеристики других типов двигателей.

Применение нового привода позволило повысить качество модуляции, произвести интенсификацию измерений за счет применения новой методики проведения эксперимента, а также осуществить автоматизацию процесса измерения.

Разработанный модулятор обладает следующими характеристиками:

- частота модуляции, Гц: 1-100;
- стабильность частоты: 0,1 %;
- шаг регулировки частоты, Гц: 2/60;
- тах время перерегулирования с  $f_{\min}$  на  $f_{\max}$  и наоборот, с: 3;
- возможность программного управления частотой модуляции;
- увеличенный срок службы.

Модулятор может быть использован в других установках, где требуются глубокая с высокой точностью модуляция теплового или оптического изучения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00275.

# ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ В УСТАНОВКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН

## А.Д. Ивлиев<sup>1</sup>, И.М. Векшин<sup>1</sup>, А.А. Куриченко<sup>2</sup>

# 1 - ФГАОУ ВПО РГППУ, Екатеринбург, Россия2 - ФГБОУ ВПО УГГУ, Екатеринбург, Россия

#### ad\_i@r66.ru

В установке для исследования температуропроводности методом температурных волн необходимо оценивать параметры гармонического сигнала в присутствии значительных по величине помех и шумов [1, 2]. Функционально всю процедуру обработки можно разделить на несколько этапов, которые последовательно преобразуют полезный сигнал и формируют оценку разности фаз полезного сигнала и опорного напряжения.

На первом этапе обработки производится измерение параметров сигнала с целью установления коэффициента передачи линейного нормирующего усилителя на уровне, обеспечивающем эффективную работу аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Информация о величине коэффициента усиления передается в виде кода из компьютера во входной усилитель [3].

На втором этапе обработки сигнала производится установление частоты температурной волны, необходимой для проведения измерений с высокой точностью [2, 4]. Для определения величины частоты волны первоначально используются априорные данные о свойствах образца. В дальнейшем, при выполнении измерений, эта частота может быть уточнена. В процессе установления частоты волны возможно изменение амплитуды сигнала. Если это произошло, то снова проводится процедура, соответствующая первому этапу. На основании сведений о частоте волны устанавливается частота опроса АЦП, при которой обеспечивается не менее 1000 выборок за период волны.

На третьем этапе обработки сигналов создаются информационные массивы, которые в последствии будут подвергнуты обработке. Массивов два: полезного сигнала и опорного напряжения. На четвертом этапе производится обработка информационного сигнала с целью выяснения наличия полезной составляющей и оценки ее амплитуды. В том случае, когда амплитуда достаточна, выполняется пятый этап - производится расчет фазы полезного сигнала по отношению к фазе колебаний опорного напряжения. Алгоритм расчетов на четвертом и пятом этапах основан на преобразовании Фурье. В процессе вычислений определяется и то, соответствует ли частота волны условию проведения измерений с малой погрешностью [2]. При необходимости система возвращается ко второму этапу. На шестом этапе производится формирования отчета и визуализация полученных данных. Погрешность работы цифровой системы оценки температуропроводности не превышает 1 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00275.

Литература

1. Платунов Е. С. Теплофизические измерения [Текст] : учеб. пособие для вузов / Е. С. Платунов, И. В. Баранов, С. Е. Буравой, В. В. Курепин; под общ. ред. Е. С. Платунова. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 738 с.

2. Ивлиев А. Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях [Текст] / А. Д. Ивлиев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 5. – С. 771 – 792.

3. Векшин И.М., Усилитель сигнала от преобразователя колебаний температуры порверхности образца [Текст] / И.М. Векшин, О.А. Векшина, А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев // Измерительная техника, 2012, № 12. В печати.

4. Векшина О.А., Высокостабильный модулятор теплового излучения установки для измерения теплофизических характеристик материалов [Текст] / О.А. Векшина, И.М. Векшин, А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев // Измерительная техника, 2010, № 6. С. 42-45.

# СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ФАЗЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ

## С.А. Гой

# ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический университет», Екатеринбург, Россия

#### ad\_i@r66.ru

Рассматриваемая система предназначена для определения температуропроводности вещества при высоких температурах методом температурных волн. Она представляет программно-аппаратный комплекс. Измеряемый теплофизический параметр для своего определения вышеприведенным методом требуют измерения фазы температурной волны распространяющейся в образце. Точность измерения фазы температурной волны определяет и точность измерения параметра; именно поэтому проблема оценки фазы температурной воны температурной воны является актуальной.

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. Такие алгоритмы разработаны. Они могут быть реализованы в виде замкнутых и разомкнутых структур. Ранее использовавшиеся установки содержали аналоговые и цифровые системы оценки фазы, работающие по замкнутому алгоритму. В настоящей работе исследуются возможности разомкнутых вычислительных структур.

Сигналы с датчиков установки поступают на аналоговое устройство, представляющее собой многокаскадный усилитель и режекторный фильтр на частоту 50 Гц. Фильтр служит для подавления помехового сигнала промышленной частоты.

Усилитель имеет три каскада. Сигналы с усилителя преобразуются в цифровую форму на персональном компьютере при помощи аналого-цифрового преобразователя (АЦП) PCI-1602F и в виде массива записываются на жесткий диск. Кроме того, АЦП оцифровывает и сигнал импульсного опорного напряжения, несущий информацию о нулевой фазе теплового потока, формирующего температурную волну в образце.

После записи массива происходит его обработка. Первоначально определяются параметры опорного сигнала (в частности, вычисляется средний период опорного напряжения, равный периоду температурной волны). На основании этих данных формируется гармонический опорный сигнал, который используется в дальнейших вычислениях. Измеряемый сигнал для уменьшения влияния его дрейфа на вычисления центрируется (выравнивается относительно среднего уровня).

Расчет фазы сигнала производится с использованием двух алгоритмов. Основу их составляет дискретное преобразование Фурье. Первый алгоритм представляет собой расчет фазы в виде арктангенса отношения синусного и косинусного компонентов. Второй алгоритм по своей структуре близок к замкнутому алгоритму, однако поиск фазы происходит не в процессе слежения, а путем последовательного нахождения такого ее значения, при котором произведение сигнала и гармонического опорного напряжения обращается в нуль. Далее по измеренной фазе сигнала производится расчет температуропроводности исследуемого вещества.

Программы для обработки массивов созданы на языке Visual C++ 6. Выполненная работа показала высокую эффективность используемых методов в процессе обработки сигналов в шумах. Достижимая средняя квадратичная погрешность измерения фазы описанной методикой – не более 0,5 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00275.

# ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

## С.О. Юрина

## ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» Российская Федерация, г. Тамбов

### baranchik\_07@mail.ru

Разработана измерительная система, в состав которой входят модернизированный теплофизический прибор ИТ-λ-400, блок питания, многофункциональная плата сбора данных производства National Instruments (США), персональный компьютер.

Принцип измерения основан на применении метода монотонного нагрева образца в адиабатическом режиме [1].

Автоматизация измерений позволила существенно увеличить функциональные возможности прибора.

Так, стало возможным определять теплопроводность и теплоемкость материалов при различных темпах разогрева образца, что позволило более точно наблюдать кинетику фазовых и релаксационных переходов различных полимерных материалов, как чистых, так и композитов.

Автором приведено имитационное моделирование тепловых процессов в измерительной ячейке численным методом.



Рисунок 1 – Модель измерительной ячейки:

а) – двухмерная модель измерительной ячейки; б) – точки и сечения на образце,

используемые для построения температурных зависимостей.

Разработанные методики проведения эксперимента обеспечивают определение температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности через временные интервалы, задаваемые программно.

Обработка результатов измерений существенно упрощена благодаря разработанному программному обеспечению.

## Список литературы:

1. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.

# КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Б.Б. Алчагиров<sup>1</sup>, Д.Х. Альбердиева<sup>1</sup>, В.Г. Горчханов<sup>2</sup>, З.А. Кегадуева<sup>1</sup>, Л.Р. Фокин<sup>3</sup>

1 - Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

2 - Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

3 - Объединенный институт Высоких температур РАН, г. Москва, Россия

### alchg@kbsu.ru

К настоящему времени обнаружены многокомпонентные металлические сплавы с рекордно низкими температурами плавления, например, эвтектический состав системы Na–K–Cs (-78 °C) и др. [1]. Поэтому актуальной проблемой остается создание приборов и устройств для надежного определения теплофизических свойств жидкометаллических расплавов в условиях низких температур. В частности, по этой причине отсутствуют достаточно надежные исследования плотности и поверхностного натяжения ртути и ее амальгам в области отрицательных температур и т.д. [2].

В работе описывается разработанный авторами новый комбинированный прибор (рис.), позволяющий успешно решать проблему. определения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических растворов в области низких температур.



Прибор опробован для измерения ПН и РВЭ сплавов натрий-цезий в температурной области от 80 К до 400 К. Результаты испытаний продемонстрировали достаточную надежность и точность данных, получаемых с использованием данного прибора. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-08-00821-а* 

Список литературы

1. Некоторые особенности сплавов системы натрий-калий-цезий / Казачковский О.Д., Старков О.В., Кочеткова Е.А. и др. // Атомная энергия. - 1992. - Т. 73. - Вып. 6. - С. 500-502.

2. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. - 312 с.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МОНИТОРИНГ ГРУНТОВ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСА ИРС-1

## К.Ю. Борисенко

### Фундаментпроект, г. Москва, Россия

#### bbhotster@gmail.com

На месторождениях нефти и газа, рсположенных в зоне распространения многолетнемерзлых грунтов существующими нормативами регламентируется обустройство мониторинга температур толщи горных пород. Это проводится с целью изучения температурного поля в грунтах с последующим применением данных в теплотехнических расчетах задач промерзания-протаивания, нагревания-охлаждения. Расчеты проводятся для оценки возможности развития опасных геокриологических процессов, результатом которых может стать снижение несущей способности грунта, что в свою очередь может привести к аварийным ситуациям на объектах нефте- и газодобычи.

Для построения температурных полей и прогноза их изменения требуется достаточно точные измерения температуры грунта. Современные требования к такого рода измерениям заключаются в практически непрерывном мониторинге температуры, что подразумевает периодичность измерения, небольшой интервал между замерами, необходимость сохранения измеряемых параметров.

В докладе описывается построение системы автоматизации измерения и хранения большого объема информации о температурах грунта, рассматриваются особенности и варианты применения.

Комплекс ИРС-1 представляет собой многофункциональную систему, позволяющую:

- организовать измерение температуры с точностью 0,1 °C в диапазон температур от -40 до 110 °C;

- проводить измерения в автоматическом и полуавтоматическом режимах;

- осуществлять планирование эксперимента;

- сохранять и обрабатывать полученные данные.

# ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ И КОНТРОЛЯ В ТЕХНИКЕ

## С.К. Лисин<sup>1</sup>, А.И. Федотов<sup>2</sup>

## 1 - НМСУ "Горный", Санкт-Петербург, Россия 2 - СПб ИА, Санкт-Петербург, Россия

## LisinSK1@mail.ru

Использование механических подвижных систем позволяет существенным образом расширить области применения вибрационных, виброконтактных, и других средств измерений. Элементы и отдельные передачи подобных подвижных систем находят применение в устройствах релейных систем, промышленных роботов, специальных приспособлений, оснащаемых приборами электромеханического типа. Комплекс мер, направленных на повышение точности и эффективности, является необходимым условием для создания средств измерений, обладающих свойствами технической конкуренции с известными средствами измерений и контроля. Средства измерений, создаваемые на основе измерительных головок, индуктивных, электроконтактных преобразователей, кодовых механических устройств, в условиях замкнутых технологических процессов и при интенсивных режимах использования в ряде случаев не обеспечивают ожидаемого эффекта по критериям точности, быстродействия и оптимальности ресурса.

Исследования, связанные с разработкой и освоением отличающихся по своей физической природе нелинейных измерительных систем, оказывают непосредственное влияние на развитие техники измерений процессов нелинейных колебаний. В большинстве случаев практическое освоение вибрационных процессов становилось возможным лишь после их детального изучения и теоретического описания.

Известные виброгенераторные, виброконтактные устройства, содержащие электромагнитный возбудитель вибраций, имеют периодический режим управляющего контроля качества изделий. Создание более эффективных средств активного и универсального контроля обусловлено необходимостью проведения синтеза элементной структуры на основе адекватного моделирования режимов, параметры которых находятся в определенной зависимости от свойств объекта контроля.

. Виброконтактный принцип неразрушающего контроля может быть также применен для экспериментальной оценки физико-механических свойств изделий, при которой расчетная амплитуда колебаний системы сопоставляется с амплитудой колебаний виброконтактного преобразователя. При этом шкала отсчетного устройства прибора градуируется по эквиваленту меры твердости.

Реализация перечисленных исследований позволит создать более эффективные по точности средства виброконтактного и универсального контроля и добиться повышения их ресурса и быстродействия. Выразим аналитическую зависимость жесткости  $\chi$  объекта виброконтактного режима в виде функционала

$$\chi = \left(\frac{\eta}{\alpha} - c_1\right) \frac{1}{c_2(\psi_1)} + 1,$$
  
rge  $c_1 = 1 - \xi^2; c_2(\psi_1) = \frac{\psi_1 - \frac{1}{2}\sin 2\psi_1}{\pi};$ 

 $\psi_1$ - соответствует безразмерному времени контактирования измерительного наконечника с поверхностью объекта контроля.

Выражение  $\chi$  представляет собой аналитическую зависимость между искомой жесткостью изделия и параметрами режима измерения, которые в условиях эксперимента является технически или статистически воспроизводимыми параметрами.

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

Председатель – д.т.н., профессор Буравой Семен Ефимович Секретарь – Палешко Вероника Олеговна

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ МЕТОДОВ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

## А.А. Липаев<sup>1</sup>, С.А. Липаев<sup>2</sup>

1 - Альметьевский государственный нефтяной институт, г.Альметьевск, Татарстан, Россия

2 - Институт геофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

## lipaevagni@yandex.ru

Для рационального проектирования разработки нефтяных месторождений необходима достоверная геолого-геофизическая информация о продуктивном пласте, его строении, непрерывности, свойствах пород и флюидов.

Особое значение имеют тепловые свойства пород. По способу их исследования применяемые методы делятся на 5 групп:

- аналитические;

- скважинные;

- лабораторные;

- комбинированные (сочетание лабораторных и скважинных);

- косвенные.

<u>Аналитические методы</u> расчета тепловых свойств с помощью теоретических моделей горных пород привлекательны и достаточно перспективны, однако в силу того, что имеющиеся сегодня модельные представления не учитывают всей сложности реальных объектов, эти методы можно отнести лишь к категории оценочных.

Основным достоинством <u>скважинных методов</u> измерения (например, по темпу восстановления в скважине естественной температуры) является то, что они осуществляются в условиях естественного залегания пород и позволяют определять тепловые характеристики нефте-, газо-, водонасыщенных пластов в целом, литологически однородных слоев, непроницаемых глинистых покрышек и т.д. В то же время отличие реальных условий теплообмена в скважине от математических моделей приводит к значительным методическим и техническим трудностям и большим (более 10 %) погрешностям измерений. Кроме того, для этих методов характерны длительное время проведения исследований и необходимость остановки скважины.

<u>Лабораторные методы</u> в настоящее время служат основным источником достоверной информации о тепловых свойствах горных пород.

Однако при лабораторных исследованиях пород необходимо создавать условия, близкие к пластовым, т.е. моделировать горное и пластовое давление, температуру, фильтрацию флюидов. Это накладывает соответствующие требования к выбору методов исследования параметров тепломассопереноса в горных породах.

Изучение параметров тепломассопереноса в породах-коллекторах при моделировании условий пласта может быть произведено с помощью метода плоских температурных волн в системе контактирующих тел - исследуемого образца и расположенных по его

торцам эталонных полуограниченных тел. На рис.1 представлена лабораторная установка для определения тепло- и температуропроводности образцов пород при насыщении их флюидами и моделировании горного и пластового давления в диапазоне до 100 МПа, температуры до 200<sup>0</sup>С.

Установка включает кернодержатель 12, в котором между подпятниками 4 и 11 находится сжатая пружиной 3 рабочая ячейка, состоящая из эталонов 5 и 9, плоских камер 6 и 8, исследуемого образца породы 7 и заключенная в резиновую манжету 10. Кернодержатель помещен в камере всестороннего (горного) давления 2 с крышкой 13 и затвором 14. На наружной поверхности камеры размещен электронагреватель 1 с терморегулятором, задающим температуру опыта. В технологический блок входят раздельные системы задания всестороннего и внутрипорового давления.



Рис.1. Установка для определения тепловых свойств пород при моделировании условий пласта.

Всестороннее давление на образец создается трансформаторным маслом с помощью насоса высокого давления (НВД), которым оно передается в камеру 2 по трубопроводу 24 с кранами 22 и 23. поровое пространство образца посредством камер 6, 8 и трубопроводов 15 и 17 с кранами 16 и 19, вводимых внутрь манжеты, сообщается с микропрессом, который задает пластовое давление. Измеряя линейное перемещение штока микропресса индикатором 18, можно определить объем жидкости, вытесняемой из пор образца, и рассчитать коэффициент пористости в пластовых условиях с учетом переупаковки порового пространства.

Горное и пластовое давление контролируются манометрами 21 и 20.

Измерительный блок установки (на рис.1. не показан) включает плоский малоинерционный нагреватель, размещенный на границе камеры 8 и эталона 9, дифференциальную термопару, «горячий» спай который находится в эталонном теле 5 вблизи его контакта с камерой 6, систему задания периодического нагрева и регистрации температурных колебаний.

Вычисление тепловых характеристик образца производится на основе измеренной амплитуды и сдвига фазы колебаний температуры в эталонном теле 6. Описанная установка позволяет изучать зависимости тепловых свойств горных пород от всестороннего, эффективного давления и температуры. Измерения проводятся на образцах в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 10 ÷ 12 мм, которые предварительно экстрагируются и насыщаются флюидом.

Достаточно эффективны комбинированные методы определения тепловых свойств, использующие лабораторные и скважинные исследования. Метод, основан на предположении постоянства значения плотности теплового потока q по разрезу скважины. Величина q вычисляется по данным об измеренном в скважине градиенте температуры в пласте-репере и лабораторных определениях теплопроводности кернового материала, отобранного из этого пласта. Затем по известной величине теплового потока и измеренным градиентам температуры вычисляются коэффициенты теплопроводности других литологически однородных слоев, выделенных по комплексу ГИС.

В основе <u>косвенных методов</u> лежит установленная экспериментально корреляция тепловых и других петрофизических свойств (плотности, пористости, скорости распространения упругих колебаний и др.), которые определяются по данным геофизических исследований скважин. С помощью косвенных методов могут успешно решаться задачи оценки характеристик пластов и других геологических объектов в их естественном залегании. Особенно это актуально для тепловых свойств пластов и разрезов скважин, непосредственное определение которых затруднено или связано с большими погрешностями.

В качестве примера рассмотрим корреляцию теплофизических разрезов скважин Мордово—Кармальского месторождения сверхвязких нефтей с использованием результатов геофизических исследований скважин и расчетных значений теплопроводности, полученных косвенным методом на базе взаимосвязей петрофизических свойств кернового материала.

Шешминский горизонт Мордово-Кармальского месторождения существенно неоднороден по степени глинистости, известковистости, уплотненности и насыщенности. Изучение этих неоднородностей методами ГИС затруднено. Положим в основу детальной корреляции разрезов скважин кривые расчетной теплопроводности (КРТ), построенные на основе взаимосвязей теплопроводности и пористости битумонасыщенных пород.

Детальная корреляция на основе кривых стандартного каротажа (КС, СП, ДС) и расчетной теплопроводности около 200 скважин позволила выделить в верхней части шешминского горизонта 12 тепловых слоев (ТС). Эти слои различаются вещественным

составом, мощностью, структурой кровли, нефтенасыщенностью ( $K_a$ ), пористостью (m) и расчетной теплопроводностью (РТ). Для каждого ТС построены и проанализированы карты изопахит; структурные карты по кровле; карты РТ; распределения мощности, пористости и нефтенасыщенности. На схемах детальной корреляции (рис.2) показано взаимное расположение тепловых слоев в разрезе шешминского горизонта.

Эти исследования показывают, что шешминский горизонт существенно неоднороден по теплопроводности слагающих его пород. Полученные закономерности, могут быть полезны при проектировании систем разработки с тепловым воздействием.

Наиболее привлекательной в косвенных методах является возможность «вторичного» использования материалов ГИС. Проблемы этих методов в недостатке достоверной информации о корреляции петрофизических характеристик для различных литологических групп горных пород.

Опыт показывает что лабораторные теплофизические исследования образцов горных пород играют наиболее важную роль. Их результаты являются критерием истины для теоретических модельных представлений и аналитических методов определения тепловых свойств и служат основой для комбинированных и косвенных методов. В лабораторных экспериментах можно также моделировать тепловое воздействие на пласт для прогнозирования изменения при нем параметров пород. Кроме того, эти методы позволяют определять комплекс физических характеристик, проводить детальное петрофизическое изучение образцов, получать надежные уравнения корреляции между их свойствами.

Для успешного применения тепловых методов разработки необходимо на базе теплофизических и геологических исследований, результатов ГИС создавать специальные <u>геотепловые модели</u> пластов и месторождений. В основу геотеплового моделирования пласта положено комплексное определение тепловых и коллекторских характеристик пород по его разрезу. Создание этих моделей позволит произвести оценку зон, наиболее благоприятных для теплового воздействия, более полно охватить этим воздействием продуктивный пласт, предотвратить большие потери тепла и оптимизировать параметры процесса.



Рис.2. Схема детальной корреляции по линии скважин 222, 259, 300, 157а, 409. Кривые: КС – кажущихся сопротивлений, СП – самопроизвольной поляризации, ДС – кавернограмма, КРТ – расчетной теплопроводности, ТС – тепловой слой

# РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В В СИСТЕМЕ PB-SN

## Н.М. Барбин, И.В. Овчинникова, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев

Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

#### nmbarbin@mail.ru

В системе Pb-Sn образуются 2 интерметаллида [1]. Стандартная энтальпия образования является одной из существенных термодинамических характеристик. Её экспериментальное определение сопряжено с затруднениями методического и технического характера, является трудоемким и сложным процессом. Поэтому важное значение приобретают расчетные методы.

Нами использована модель Миедемы [2,3]. Согласно данной модели, стандартная энтальпия образования (СЭО) рассчитывается по формуле

$$\Delta_{f}H_{298}^{0} = f(C_{A}^{S}, C_{B}^{S})g(C_{A}C_{B})FP[-(\Delta\varphi^{*})^{2} + \frac{Q_{0}}{P}(\Delta n_{ws}^{1/3})^{2} - \frac{R}{P}], \qquad (1)$$

где  $f(C_A^S C_B^S)g(C_A C_B)$  -функция концентрации компонентов; Р,  $\frac{Q_0}{P}$ ,  $\frac{R}{P}$  - эмпирические

константы для различных групп сплавов;  $\phi^*$  - параметр электроотрицательности, близкий по значению к работе выхода электрона.

Положительный член  $\frac{Q_0}{P} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2$  учитывает влияние разности электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца у чистых металлов; V- мольный объем простого элемента в сложном соединении.

В таблице 1 представлены параметры, входящие в формулу (1) и необходимые для расчета стандартной энтальпии образования интерметаллидов, образующихся в системе Pb-Sn [2-4].

Таблица 1. Параметры чистых металов для расчета стандартной энтальпии образования интерметаллидов по методу Миедемы.

	$\varphi^*, B$	$n_{ws}^{1/3}$ , ед. плотности	$V^{2/3},  \mathrm{cm}^2$	Q/P, B <sup>2</sup> /ед.плотности <sup>2/3</sup>
Sn	4,15	1,24	6,4	1
Pb	4,1	1,15	6,9	1

Поверхностные концентрации компонентов А и В интерметаллических соединений рассчитывались следующим образом [2,3]:

$$C_A^S = C_A V_A^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}), \qquad (2)$$

$$C_{B}^{S} = C_{B} V_{B}^{2/3} / (C_{A} V_{A}^{2/3} + C_{B} V_{B}^{2/3}), \qquad (3)$$

 $C_B - C_B v_B / (C_A v_A + C_B v_B)$ , (3) где  $C_A$  и  $C_B$  – атомные концентрации компонентов A и B интерметаллических соединений,  $C_A{}^S$ ,  $C_B{}^S$  – поверхностные концентрации компонентов A и B интерметаллических соединений,  $V_A, V_B$  – молярные объемы компонентов A и B интерметаллических соединений.

Данные расчета занесены в таблицу 2.

Таблица 2. Расчет поверхностных концентраций атомов.

ИМС	CA	C <sub>B</sub>	C <sub>A</sub> <sup>S</sup>	$C_B{}^S$	$V_{A}^{2/3}$	$V_{B}^{2/3}$
PbSn <sub>3</sub>	0,25	0,75	0,26	0,74	6,9	6,4
PbSn	0,50	0,50	0,52	0,48	6,9	6,4

Функции концентрации рассчитываются по формулам [2,3]:

$$f(C_A^S, C_B^S) = C_A^S C_B^S [1 + 8(C_A^S C_B^S)^2],$$
(4)

$$g(C_A^S, C_B^S) = 2(C_A^S V_A^{2/3} + C_B^S V_B^{2/3}) / (V_A^{2/3} + V_B^{2/3}).$$
(5)

В таблице 3 приведены данные для расчета стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений. Значения Р, Q<sub>0</sub>/P, R/P рассчитаны путем подбора согласно работе [4]. Значения  $(\phi^*)^2, (n^{1/3})^2$  для каждого из интерметаллических соединений рассчитаны аддитивным методом, используя данные таблицы 1.

Таблица 3. Расчет параметров, входящих в формулу (1) для интерметаллических соединений.

ИМС	$(\varphi^*)^2, B^2$	$(\Delta n_{ws})^2$	$R/P, B^2$	$P, B^{-1}cm^{-1}$	f	<i>g</i>
PbSn <sub>3</sub>	0,0025	0,0081	0,15	0,25	0,25	0,98
PbSn	0,0025	0,0081	0,15	0,25	0,37	1

Результаты расчета стандартной энтальпии образования приведены в таблице 4.

Таблица 4. Стандартная энтальпия образования интерметаллических соединений в системе Pb-Sn.

Интерметаллид	PbSn <sub>3</sub>	PbSn
$\Delta_{ m f} { m H}^0_{298},$ кДж/моль	-0,853	-1,288

### Литература

1. Karl Bux, Uber kristallographische Umwandlungen usw., Eingegangen am 29. Januar 1923., p. 316-327.

2. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys// J. Less-Common Met. 1976. V.41. № 4. P. 283-298;

3. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys. Pt. 2. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. № 1. P. 67-83.

4. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П. Оценка теплот образования редкоземельных и актиноидных элементов. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 1986, №4., с. 73-76

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ОБРАЗЦЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

#### М.С. Новичков

Тамбовский Государственный Технический Университет, Тамбов, Россия

#### evilet-korn@mail.ru

В общем случае процесс передачи теплоты теплопроводностью в твердом теле сопровождается изменением температуры Т как в пространстве, так и во времени:

$$T = f(x, y, z, t)$$

где *x*, *y*, *z* — координаты точки; *t* — время.

Уравнения двухмерного температурного поля для режима стационарного:

$$T = f(x, y); \ \partial T / \partial t = \partial T / \partial z = 0.$$

нестационарного:

$$T = f(x, y, t); \ \partial T / \partial z = 0, \ \partial T / \partial t \neq 0$$

Уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

дифференциальное уравнение теплопроводности (или дифференциальным уравнением Фурье) для трехмерного нестационарного температурного поля при отсутствии внутренних источников теплоты. Оно является основным при изучении вопросов нагревания и охлаждения тел в процессе передачи теплоты теплопроводностью и устанавливает связь между временным и пространственным изменениям температуры в любой точке поля. Здесь *с*<sub>*p*</sub> – удельная теплоемкость, *ρ* – плотность.

Основные теоретические положения заключаются в следующем. Поместим полимерный диэлектрик в виде пластины толщиной d в двухэлектродный конденсаторный измерительный преобразователь с дисковыми электродами. Электроды располагают друг от друга на расстоянии  $\ell$ . Такой объект является шумящим двухполюсником, для которого в состоянии равновесия в области частот,  $hv \ll kT$ , где h – постоянная Планка, может быть получено выражение для среднего квадрата напряжения на каждом из его потенциальных электродов.

$$< U^{2} > = < \mu^{2} > \frac{32N_{A}}{\varepsilon_{0}^{2}\pi} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\varepsilon \varepsilon'}{(1+2\varepsilon)(\varepsilon-1)\left[(\varepsilon')^{2}+(\varepsilon'')^{2}\right]} \cdot \frac{d}{D^{2}} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu},$$

где M - молекулярная масса,  $\rho$  - плотность, d - толщина образца исследуемого образца; D - диаметр электродов первичного емкостного преобразователя,  $\nu$  - центральная частота измерений,  $\Delta\nu$  - полоса частот анализа интенсивности электрических флуктуаций, оцениваемая средним квадратом напряжения  $\langle U^2 \rangle$ ;  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная,  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $\varepsilon', \varepsilon''$  - диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь на частоте анализа  $\nu$ . Теплопроводность исследуемого образца может быть определена как

$$\lambda = \frac{P}{S\frac{T_1 - T_2}{\ell}}$$

где P — мощность нагревателя, определяемая как P = UI; U — напряжение источника питания; I — сила тока, потребляемая нагревателем.

Определяя температуры  $T_1, T_2$  по направлению распространения тепловой энергии на основе измерения средних квадратов тепловых электрических флуктуаций, существующих на зажимах первичных преобразователей  $\langle U_1^2 \rangle$ ,  $\langle U_2^2 \rangle$  соответственно, и диэлектрические характеристики при данных температурах:  $\varepsilon'$  – диэлектрическую проницаемость и  $\varepsilon''$  – коэффициент диэлектрических потерь, рассчитываем теплопроводность  $\lambda$  по формуле

$$\lambda = \frac{8k_{B}}{\varepsilon_{0}\pi^{2}} \cdot \frac{\ell\Delta\nu}{D^{2}\nu} \cdot \frac{UI}{d} \left\{ \frac{1}{\frac{\langle U_{T_{1}}^{2} \rangle}{\varepsilon_{2}''}} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right] - \frac{\langle U_{T_{2}}^{2} \rangle}{\varepsilon_{1}''} \left[ (\varepsilon_{1}')^{2} + (\varepsilon_{2}'')^{2} \right] \right\}$$

где k – постоянная Больцмана;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\Delta v$  полоса частот; v - частота измерения среднего квадрата флуктуационных напряжений на зажимах соответственно первого -  $\langle U_{T1}^2 \rangle$  и второго -  $\langle U_{T2}^2 \rangle$  преобразователей

Один из концов пластины нагревается. При этом в исследуемом образце создается градиент температур и начинается процесс переноса тепловой энергии. Примем следующие допущения:

- 1. внутренние источники теплоты отсутствуют;
- 2. среда, в которой распространяется тепло, однородна и изотропна;
- используется закон сохранения энергии, который для данного случая формулируется так: разность между количеством теплоты, вошедшей вследствие теплопроводности в анализируемый образец за время dt и вышедшей из нагреваемой части за тоже время, расходуется на изменение внутренней энергии рассматриваемого объема.

Суть способа определения теплопроводности методом электромагнитных флуктуаций [1] состоит в том, что исследуемый материал в виде плоской пластины помещается в конденсаторный первичный преобразователь (рис.1), содержащий два измерительных электрода, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Задают режим нагрева и определяют мощность нагрева *W*, измеряют средние квадраты напряжения электрических флуктуаций и диэлектрические характеристики, из полученных данных по известной формуле рассчитывают коэффициент теплопроводности.



Рисунок 1 – Схема первичного измерительного преобразователя для моделирования

С целью определения наилучших условий проведения измерений в программной среде *Elcut* было смоделировано температурное поле в полимерном образце.

Исследуемый образец представляет собой пластину с длинной  $L^*=120$  мм и толщиной d=2 мм. В качестве материала пластины были выбраны следующие полимеры: полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ) и полистирол (ПС). Эти полимерные системы являются модельными при исследовании физических свойств. Они отличаются боковыми «привесками» имеют разую полярность

Таблица 1 – Физические характеристики полимерных материалов, где ρ – плотность, λ – теплопроводность, *с* – удельная теплоемкость

Полимер	ρ, кг/м <sup>3</sup>	λ, Bt/m·K	<i>с</i> , Дж/кг·К
ПММА	1190	0,19	1255
ПВХ	1390	0,175	1480
ПС	1060	0,095	1260

Нагреватель сделан из нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т: λ=18 Вт/м·К, ρ=7800 кг/м<sup>3</sup>, *c*=460 Дж/кг·К. Время нагрева *t*=10800 с, температуры нагрева образцов будут отличаться, так как температуры стеклования образцов различны. Электроды имеют

диаметры  $D_3=20$  мм и расположены на расстоянии 35 мм между их центрами.

Моделирование процесса дает представление об изменении картины температурного поля внутри образца. Результаты моделирования представлены на рисунках 2-7. На этих рисунках диаметр электродов отображается длиной L. На всех рисунках Температура Т – это превышение температуры над температурой окружающей среды, равной 290 К.



Рисунок 2 – Изменение температуры образца ПММА в области электрода 1



Рисунок 3 – Изменение температуры образца ПММА в области электрода 2

(T-290),K



Рисунок 4 – Изменение температуры образца ПВХ в области электрода 1

(T-290),K



Рисунок 5 – Изменение температуры образца ПВХ в области электрода 2



Рисунок 6 – Изменение температуры образца ПС в области электрода 1



Рисунок 7 – Изменение температуры ПС в области электрода 2

Таблица 2 – Значения температур.  $T_{cp}^{l}$  – средняя температура в области электрода 1,  $T_{cp}^{2}$  – средняя температура в области электрода 2,  $\Delta T_{cp}$  – разница этих температур,  $T_{cp}$  – температура создаваемая нагревателем

<i>наг</i> – температура, создаваемая на ревателем							
Полимер	$T^{l}_{cp}, K$	$T^2_{cp}, \mathrm{K}$	$\Delta T_{cp}, \mathrm{K}$	<i>Т<sub>наг</sub></i> , К			
ПММА	544	395	149	550			
ПВХ	486	346	140	550			
ПС	474	336	138	550			

Именно по этим температурам определяются средние квадраты напряжений электрических флуктуаций  $\langle U^2 \rangle$ , и рассчитывают теплопроводность  $\lambda$ .

Литература: 1. Ивановский В.А. Способ определения коэффициента теплопроводности полимеров. Пат. 2180440 Р Ф, G 01 N 25/18. опубл. 10.03.02. Бюл. № 7.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

## Д.С. Кацуба

ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

### daryakatsuba@mail.ru

Теплофизические свойства являются важнейшими характеристиками веществ и материалов. Количественные расчёты тепловых и температурных полей реальных тел возможны только тогда, когда известны конкретные значения теплофизических свойств материалов этих тел.

Определяли температурные зависимости теплопроводности композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров различной природы. Первая группа образцов: эпоксидиановый олигомер ЭД-20, отверждённый ароматическим амином (2: 1), а также этот же полимер с наполнителями – оксидом алюминия  $Al_2O_3$ , и присутствии ортосиликатом ирридия IrSiO<sub>4</sub> (72, 1)%) В модификатора – тетробутоксититана (ТБТ) и без модификатора (рис. 1).

В следующей группе были исследованы образцы из эпоксиноволачной смолы DEN 425, отверждённой метилэндиковым (МЭА) ангидридом дикарбоновой кислоты. В качестве ускорителя использовали 2,4,6- трис (диметиламинометил) фенол (УП 606/2), в качестве наполнителей применяли многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) в растворе Лапролат-301 (20%), Лапролат-301 – олигоэфирциклокарбонат (рис. 2).



Рис. 1 – Температурные зависимости теплопроводности для материалов:

1) ЭД 20; 2) ЭД 20+IrSiO<sub>4</sub>+ТБТ; 3) ЭД 20+IrSiO<sub>4</sub>; 4) ЭД 20+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ТБТ; 5) ЭД 20+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 2 – Температурные зависимости теплопроводности для материалов:

- 1) DEN425+MЭA+УП606/2;
- 2) DEN425+MЭA+УП606/2+УНТ 0,7%;
- 3) DEN425+MЭA+УП606/2+УНТ 1,5%;
- 4) DEN425+MЭA+УП606/2+УНТ 2%.

Наполнение ЭД20 оксидом алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно повышает теплопроводность композиционного материала (в 3 раза) во всём исследуемом интервале температуры (40...190 °С), фактически не меняя характера кривой. Применение в качестве наполнителя ортосиликата ирридия IrSiO<sub>4</sub> также повышает теплопроводность отверждённой эпоксидной композиции (в 2 раза) в исследуемом интервале температуры (40...180 °C). Введение В состав композиционных материалов тетробутоксититана существенного влияния температурные зависимости на теплопроводности не оказывает.

Наполнение DEN 425 углеродными нанотрубками (УНТ) существенно понижает теплопроводность материала (на 25%) во всём исследуемом интервале температуры (70...160 °C), фактически не меняя характера кривой.

# О ЗАКОНЕ ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ

#### Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, С.С. Никулин, А.А. Балашов

# ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия

#### syegres@rambler.ru

Полимерные материалы (ПМ) находят широкое применение, что обусловлено разнообразием их свойств, которые можно изменять при применении новых технологий. Информация о структурных переходах (фазовых, релаксационных) в ПМ необходима для назначения технологических режимов их переработки в изделия и дальнейшей эксплуатации. Разработка методов определения законов движения границ структурных переходов в ПМ при неразрушающем теплофизическом контроле готовых изделий и образцов актуальна, так как аналитические методы решения краевых задач, относящихся к областям с движущимися границами, существенно упрощаются, когда движение границы (например, границы раздела фаз при твердофазных переходах в кристаллических ПМ) известно.



Рис. 1. Тепловая схема системы с поверхностным сферическим нагревателем

Рассмотрим задачу о распространении тепла в сферическом пространстве (рис. 1). Начальная температура тела из ПМ во всех точках одинакова и равна нулю. В момент времени  $\tau = 0$  на сферической поверхности с координатами r = R начинает действовать источник тепла с поверхностной мощностью q. При температуре  $T = T_{\Pi}$  полимер имеет твердофазный переход в кристаллической составляющей материала. Теплота фазового перехода ( $\Phi\Pi$ ) –  $Q_{\Pi}$ . Теплофизические свойства ( $T\Phi C$ ) тела в результате  $\Phi\Pi$  меняются незначительно. Необходимо найти распределение температуры внутри тела в любой момент времени. До тех пор, пока температура в любой точке тела меньше  $T_{\Pi}$ , задача будет описываться классическим уравнением теплопроводности в сферических координатах с граничными условиями второго рода на поверхности с координатами r = R. Решение задачи известно [1]:

$$T(r,\tau) = \frac{R^2 q}{\lambda r} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{r-R}{\sqrt{a\tau}}\right) - \exp\left(\frac{r-R}{R} + \frac{a\tau}{R^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{r-R}{\sqrt{a\tau}} + \frac{\sqrt{a\tau}}{R}\right) \right\}.$$
 (1)

Максимальная температура исследуемого тела будет у поверхности с координатами r = R. Температурное поле на момент времени  $\tau_{0\pi}$ , соответствующий началу  $\Phi\Pi$ , определяется выражением:

$$T_{\Pi} = \frac{R q}{\lambda} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{a\tau_{0\Pi}}{R^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{a\tau_{0\Pi}}}{R}\right) \right\}.$$
 (2)

Выражения (1), (2) в безразмерной форме имеют вид:

$$\Theta(\zeta, \operatorname{Fo}) = \frac{1}{\zeta} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{\zeta - 1}{\sqrt{\operatorname{Fo}}}\right) - \exp\left(\zeta - 1 + \operatorname{Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{\zeta - 1}{\sqrt{\operatorname{Fo}}} + \sqrt{\operatorname{Fo}}\right) \right\}, \quad (3)$$

$$\Theta_{\pi} = 1 - \exp(Fo_{0\pi}) \operatorname{erfc}(\sqrt{Fo_{0\pi}}), \qquad (4)$$

где  $\Theta = T/T_{max}$ ;  $\Theta_{\Pi} = T_{\Pi}/T_{max}$ ;  $\zeta = r/R$ ; Fo =  $a\tau/R^2$ ;  $T_{max} = q R/\lambda$ . В момент образования новой фазы начальное

В момент образования новой фазы начальное распределение температуры определяется зависимостью

$$\Theta_{0}(\zeta) = \frac{1}{\zeta} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{\zeta - 1}{\sqrt{\operatorname{Fo}_{0\pi}}}\right) - \exp\left(\zeta - 1 + \operatorname{Fo}_{0\pi}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{\zeta - 1}{\sqrt{\operatorname{Fo}_{0\pi}}} + \sqrt{\operatorname{Fo}_{0\pi}}\right) \right\}, \quad (5)$$

а распределение температуры в теле находится из задачи стефановского типа:

$$\frac{\partial}{\partial Fo} \Theta_{1\phi}(\zeta, Fo) = \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \zeta^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{1\phi}(\zeta, Fo) \right)}{\zeta^2}, \quad Fo > 0, \quad 1 < \zeta < \zeta_{\pi}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial F_{0}}\Theta_{2\phi}(\zeta,F_{0}) = \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta^{2} \frac{\partial}{\partial \zeta}\Theta_{2\phi}(\zeta,F_{0})\right)}{\zeta^{2}}, \quad F_{0} > 0, \quad \zeta_{\pi} < \zeta < \infty;$$
(7)

$$\Theta_{2\phi}(\zeta,0) = \Theta_0(\zeta), \quad \zeta > 1; \tag{8}$$

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{1\phi}(1, \mathrm{Fo}) = -1, \quad \mathrm{Fo} > 0; \qquad (9)$$

$$\Theta_{2\phi}(\infty, \mathrm{Fo}) = 0, \quad \mathrm{Fo} > 0; \tag{10}$$

$$\Theta_{1\phi}(\zeta_{\pi}(Fo),Fo) = \Theta_{2\phi}(\zeta_{\pi}(Fo),Fo) = \Theta_{\pi}, \quad Fo > 0;$$
(11)

$$\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\Theta_{1\phi}(\zeta_{\pi}(Fo),Fo)\right) - \left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\Theta_{2\phi}(\zeta_{\pi}(Fo),Fo)\right) = \Omega_{\pi}\left(\frac{\partial}{\partial Fo}\zeta_{\pi}(Fo)\right), Fo > 0.$$
(12)

Здесь:  $\zeta_{\Pi} = f(Fo)$  – свободная граница, которая не задана и подлежит определению вместе с безразмерными температурами  $\Theta_{1\phi}(\zeta, Fo)$  и  $\Theta_{2\phi}(\zeta, Fo)$  в новой (индекс «1ф») и старой (индекс «2ф») фазах;  $\Omega_{\Pi} = Q_{\Pi}a/(qR)$  – скрытая теплота фазового перехода в безразмерном представлении.

При условии, что поверхность с координатой r = R достигает  $T_{\pi}$  при больших значениях Fo, начальное условие (8) в безразмерной форме имеет вид

$$\Theta_{2\phi}(\zeta,0) = \frac{1}{\zeta} \left\{ 1 - (1 - \Theta_{\pi}) \left( \frac{1}{\frac{1}{2}(\zeta - 1)(1 - \Theta_{\pi})^{2} + 1} - \zeta + 1 \right) \right\}.$$
 (13)

Для определения закона движения границы ФП применены два варианта преобразований.

Вариант 1. Считаем, что закон движения границы  $\Phi\Pi$  такой же, как закон движения изотермы с температурой  $T_{\Pi}$  в случае отсутствия перехода. В результате получено выражение:

$$\Theta_{\pi} = \frac{1}{\zeta_{\pi}} \left\{ 1 - \frac{\zeta_{\pi} - 1}{\sqrt{\pi}\sqrt{Fo^{*}}} - \frac{\sqrt{Fo^{*}}}{\sqrt{\pi} \left(\frac{1}{2}\zeta_{\pi} - \frac{1}{2} + Fo^{*}\right)} \right\}, \text{ rge Fo}^{*} = Fo + \frac{1}{\pi \left(1 - \Theta_{\pi}\right)^{2}}.$$
 (14)

Решение уравнения (14) имеет вид:

$$\begin{aligned} \zeta_{\pi} \left( \mathrm{Fo} \right) &= \frac{1}{2} \left( -2\Theta_{\pi} \pi \mathrm{Fo}^{*2} + \pi \mathrm{Fo}^{*} - 2\sqrt{\pi} \mathrm{Fo}^{*3/2} + 2\sqrt{\pi} \mathrm{Fo}^{*1/2} + \Theta_{\pi} \pi \mathrm{Fo}^{*} + \right) \\ &+ \left[ \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*2} - 2\Theta_{\pi} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*2} + 4\Theta_{\pi} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*3} + \Theta_{\pi}^{2} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*2} - 2\Theta_{\pi} \pi^{3/2} \mathrm{Fo}^{*5/2} + \right] \\ &+ 8\Theta_{\pi} \pi^{3/2} \mathrm{Fo}^{*7/2} + 4\pi \mathrm{Fo}^{*3} - 8\pi \mathrm{Fo}^{*2} + 4\Theta_{\pi}^{2} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*4} - 4\Theta_{\pi}^{2} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*3} + \\ &+ 4\pi^{3/2} \mathrm{Fo}^{*5/2} \right]^{1/2} \left) / \left( 4\Theta_{\pi}^{2} \pi^{2} \mathrm{Fo}^{*} + \sqrt{\pi} \mathrm{Fo}^{*1/2} \right). \end{aligned}$$
(15)

Выражение (15) имеет достаточно сложный вид для применения его на практике. Введем дополнительные упрощения. Предполагаем, что  $\zeta_{II} - 1 < \text{Fo}$ .

*Случай 1.* Пренебрегаем в выражении (14) величинами  $\frac{\zeta_{\pi} - 1}{\sqrt{\pi}\sqrt{Fo^*}}$  и  $\frac{1}{2}\zeta_{\pi} - \frac{1}{2}$ . Решение имеет вид:

$$\zeta_{\pi} (Fo) = \frac{\sqrt{Fo \pi (1 - \Theta_{\pi})^{2} + 1} - 1 + \Theta_{\pi}}{\Theta_{\pi} \sqrt{Fo \pi (1 - \Theta_{\pi})^{2} + 1}}.$$
 (16)

*Случай 2*. Пренебрегаем в выражении (14) величиной  $\frac{1}{2}\zeta_{\pi} - \frac{1}{2}$ . Решение имеет вид:

$$\zeta_{\pi} (Fo) = \frac{\sqrt{Fo \pi (1 - \Theta_{\pi})^2 + 1}}{\Theta_{\pi} \sqrt{Fo \pi (1 - \Theta_{\pi})^2 + 1} - \Theta_{\pi} + 1}.$$
 (17)

Вариант 2. Закон движения границы ФП должен удовлетворять следующим условиям. Условие 1. В момент времени Fo = 0, координата границы перехода должна соответствовать  $\zeta_{\Pi} = 1$ .

*Условие* 2. При отсутствии ФП в теле возникает квазистационарное температурное поле, определяемое выражением  $\Theta_{cT}(\zeta) = 1/\zeta$ . Очевидно, что подобное квазистационарное распределение температуры соответствует и случаю с ФП. При Fo  $\rightarrow \infty$  координата перехода должна принимать значение  $\zeta_{n} = 1/\Theta_{n}$ . *Условие* 2 применимо для ФП, сопровождающегося поглощением тепла.

*Условие 3*. Граница перехода будет отставать от движения изотермы с соответствующей температурой в случае отсутствия ФП, если переход идет с поглощением тепла, и опережать, если он идет с выделением тепла.

Для получения закона движения границы ФП в качестве искомых были подобраны функции, удовлетворяющие *условиям 1* и 2.

По варианту 1 на основании выражений (16) и (17):

$$\zeta_{\pi}(\mathrm{Fo}) = \frac{\left(\mathrm{Fo}\,\pi \left(1 - \Theta_{\pi}\right)^{2} + m^{1/\kappa}\right)^{\kappa} - \left(1 - \Theta_{\pi}\right)m}{\Theta_{\pi}\left(\mathrm{Fo}\,\pi \left(1 - \Theta_{\pi}\right)^{2} + m^{1/\kappa}\right)^{\kappa}}, \ \kappa > 0, \ m > 0,$$
(18)

$$\zeta_{\Pi}(Fo) = \frac{\left(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^{2} + m^{1/\kappa}\right)^{\kappa}}{\Theta_{\Pi}\left(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^{2} + m^{1/\kappa}\right)^{\kappa} + (1-\Theta_{\Pi})m}, \ \kappa > 0, \ m > 0.$$
(19)

По варианту 2:

$$\zeta_{\Pi} (Fo) = \frac{Fo^{\kappa} + m}{\Theta_{\Pi} Fo^{\kappa} + m}, \quad \kappa > 0, \, m > 0.$$
 M (20)

Подбор варьируемых параметров к и *m* найденных функций осуществляется таким образом, чтобы удовлетворялось *условие 3* при наилучшем приближении к данным, полученным в результате численного решения задачи (6) – (12) с учетом

эквивалентности радиусов реального круглого плоского и модельного сферического источников тепла.

Предложенный математический подход и полученные математические модели (18) – (20) позволили реализовать на практике метод неразрушающего определения законов движения границ твердофазных переходов в ряде полимерных материалов (политетрафторэтилене, коксонаполненном политетрафторэтилене, полиамидах) с помощью информационно-измерительной системы, детальное описание которой представлено в работах [2, 3].

При практической реализации метода использована следующая аналогия развития теплового процесса: при больших значениях т поверхностный сферический нагреватель может быть заменен эквивалентным ему плоским круглым нагревателем малого радиуса [2].



Рис. 2 Измерительная схема

Измерительная схема разработанного метода представлена на рис. 2.

Тепловое воздействие на исследуемое тело осуществляли с помощью нагревателя, выполненного в виде диска радиусом  $R_{пл}$ , встроенного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Температурное распределение на поверхности исследуемого полимерного тела контролировали несколькими термоприемниками (ТП).

На рис. 3 представлены экспериментальные термограммы, снятые на изделии из ПТФЭ в центре плоского круглого нагревателя (1) и на расстояниях 7, 8, 9 мм от центра (2, 3, 4). Условия проведения опыта: начальная температура  $T_{\rm H} = 12$  °C; временной шаг измерения температуры  $\Delta \tau = 0.2$  с;  $R_{\rm ПЛ} = 4$  мм; мощность, подаваемая на нагреватель W = 1.13 Вт.

Известно, что в ПТФЭ происходят полиморфные превращения при температурах, весьма далеких от области плавления ( $T_{nn} = 327 \text{ °C}$ ). При температуре ниже 19,6 °C элементарная ячейка ПТФЭ имеет триклиническую структуру. В интервале от 19,6 °C до 30 °C существует гексагональная элементарная ячейка. При температуре выше 30 °C стабильной становится псевдогексагональная решетка. Удельные теплоты переходов составляют соответственно: 4,0±0,5 кДж/кг и 1,2±0,3 кДж/кг.

По уравнению (20) с учетом значений ТФС, геометрических и режимных параметров опыта, полученных значений  $\tau_i$  для термограмм 1 – 3 (рис. 3) найдены законы движения границ  $\zeta_{\pi} = f(Fo_{\pi})$  первого ( $T_{\pi 1} = 19,6$  °C,  $\Theta_{\pi 1} = 0,0425$ ) и второго ( $T_{\pi 2} = 30$  °C,  $\Theta_{\pi 2} = 0,1005$ ) переходов в ПТФЭ:

$$\zeta_{\pi 1} (\mathrm{Fo}_{\pi}) = \frac{\mathrm{Fo}_{\pi}^{\kappa} + m}{\Theta_{\pi} \mathrm{Fo}_{\pi}^{\kappa} + m} = \frac{\mathrm{Fo}_{\pi}^{0,6821} + 0,5988}{0,0425 \cdot \mathrm{Fo}_{\pi}^{0,6821} + 0,5988},$$
(21)

$$\zeta_{\pi 2} (\mathrm{Fo}_{\pi}) = \frac{\mathrm{Fo}_{\pi}^{\kappa} + m}{\Theta_{\pi} \mathrm{Fo}_{\pi}^{\kappa} + m} = \frac{\mathrm{Fo}_{\pi}^{1,078} + 1,725}{0,1005 \cdot \mathrm{Fo}_{\pi}^{1,078} + 1,725}.$$
 (22)



1 – в центре нагревателя;

2, 3, 4 – на расстояниях 7, 8, 9 мм



На рис. 4 представлены графики зависимостей (21) и (22), на которых точками показаны значения  $Fo_{\Pi} = Fo - Fo_{\Pi\Pi}$ , соответствующие экспериментальным значениям  $\tau_{\Pi} = \tau - \tau_{\Pi\Pi}$ , полученным для координаты r = 9 мм по термограмме 4 (рис. 3).

Таким образом, предложенная математическая модель позволяет реализовать на практике метод неразрушающего определения закона движения границы фазового перехода в ПМ.

### Список литературы:

1. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер // М.: Наука, 1964. – 488 с.

2. Многомодельные методы в микропроцессорных системах неразрушающего контроля теплофизических характеристик материалов / С.В. Мищенко, Ю.Л. Муромцев, Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, И.В. Рогов, О.Н. Попов; под ред. С.В. Мищенко. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ «ТГТУ», 2012. – 112 с.

3. Метод неразрушающего теплофизического контроля структурных превращений в полимерных материалах / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, С.С. Никулин // Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики, экономики и права: IX Междунар. конф. – 2006. – С. 67 – 71.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА И ФРАКЦИЙ ОПОШНЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

## Е.В. Бухович, А.С. Магомадов

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

#### evapo@bk.ru

Ранее нами были проведены экспериментальные измерения изобарной теплоемкости газового конденсата и фракций Опошнянского месторождения. Опыты выполнялись методом монотонного разогрева в адиабатном калориметре в интервале температур от –40 до 200°С при псевдокритических давлениях. Давления над свободной поверхностью жидкостей создавались сжатым азотом. Изучены также физико-



химические свойства указанных природных углеводородов.

В данной работе выполнены обобщения полученных опытных данных псевдокритической на изобаре. При этом учитывались особые (сингулярные) свойства изобарной теплоемкости вблизи критической температуры. Кроме того известно, что для изобарной теплоемкости жидкостей не выполняется закон состояний. Ha соответственных представлен график рисунке зависимости обратной величины изобарной молярной теплоемкости исследованных жилкостей от

приведенной температуры.

На графике видно, что обратная величина изобарной молярной теплоемкости монотонно возрастает с увеличением приведенной температуры. На рисунке:  $1 - 8 - \phi$ ракции газового конденсата ( $1 - HK-95^{\circ}C$ ,  $2 - 95-122^{\circ}C$ ,  $3 - 122-150^{\circ}C$ ,  $4 - 150-175^{\circ}C$ ,  $5 - 175-200^{\circ}C$ ,  $6 - 200-225^{\circ}C$ ,  $7 - 225-250^{\circ}C$ ,  $8 - 250-275^{\circ}C$ );  $9 - газовый конденсат Опошнянского месторождения. При этом графики описываются уравнением: <math>C_p^* = a\theta^{0,118} + b\theta^2$ ,

где  $a = f(T_{bv}, M, v_{20}); b = f(T_{bv}, M, v_{20}); \theta$  – приведенная температура;  $\theta = 1 - T/T_{pc}$  – приведенная температура; T – температура;  $T_{pc}$  – псевдокритическая температура;  $T_{bv}$  – средняя объемная температура кипения;  $C_p^* = 1/C_p$  – обратная величина изобарной молярной теплоемкости;  $C_p$  – молярная изобарная теплоемкость; M – молярная масса;  $v_{20}$  – коэффициент кинематической вязкости, при температуре 20 °C.

Данная формула позволяет описать молярную изобарную теплоемкость газового конденсата и фракций Опошнянского месторождения в интервале приведенной температуры  $\theta = 0.35 \div 0.675$ , с максимальной относительной среднеквадратичной погрешностью 0,95 %, при надежности 0,95.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА И ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛИТ

## Д.В. Иванов, В.П. Ярцев

ТГТУ, Тамбов, Россия

## DV\_Ivanov@list.ru

Экономическая реформа, перемены в социально - политическом устройстве Российской Федерации требуют серьезных изменений в транспортно-дорожном комплексе страны. Решение современных проблем транспортного комплекса требует значительных финансовых и материально-технических ресурсов, что обостряет актуальность поиска снижения затрат на каждый километр строящейся или модернизируемой дороги. Широко известен тот факт, что неправильно подобранная конструкция дорожной одежды и выбранный способ регулирования водно-теплового режима вызывают снижение прочности, разуплотнение грунта, образование пучин зимой и просадок весной, трещинообразование покрытий. Одним из актуальных решений указанной проблемы является переход к нетрадиционным (специальным) методам регулирования водно-теплового режима земляного полотна, например введением морозозащитного (теплоизолирующего) слоя из экструзионного пенополистирола.

Однако обоснованное применение материала в таких конструкциях требует рассмотрения процессов теплопереноса в конструкции дорожной одежды и земляного полотна. Поэтому для анализа изменения температурного поля земляного полотна и дорожной одежды был проведено математическое моделирование в программном комплексе COMSOL Multiphysics 3.4., рис. 1.

Результаты математического моделирования показывают: промерзания в рассматриваемых конструкциях с использованием теплоизолирующих слоев нет, температура в зимний период колеблется в пределах 0 °C (в аналогичных конструкциях



Рисунок 1 Параметры математической модели земляного полотна и дорожной одежды с теплоизоляцией из песка температура понизилась до «-» 5÷ 10 °C ), наблюдается изменение направления тепловых потоков в сторону менее теплоизолированных обочин и откосов.

Таким образом, в периоды неравномерного промерзания-оттаивания земляного полотна будет обеспечена прочность грунтового основания, что подтверждает целесообразность применения пенополистирольных плит для создания оптимального водно-теплового режима земляного полотна и дорожной одежды.

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ

## В.А. Ермишкин, Н.А. Минина, И.И. Новиков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

### minina@imet.ac.ru

Спектроскопические методы исследования находят все более широкое применение в характеристик материалов. изучении физико-химических Такие особенности параметров спектров как ИХ воспроизводимость, стабильность, точность, независимость результатов измерений от времени, места и исполнителя способствовали их использованию в качестве эталонов для двух из шести основных единиц измерения в международной системе физических единиц. Анализ рентгеновских и атомноэмиссионных спектров испускания стали основным средством качественного и количественного определения химического состава металлических сплавов. керамических и органических материалов [1]. Изучение спектров фононных и плазменных потерь дает возможность установить динамические структурные характеристики ядер и электронов, которые существенным образом связаны с такими физическими свойствами, как прочность, сжимаемость, теплопроводность материалов и т.д. [2,3]. Электронная спектроскопия стала важным источником информации о структурном и энергетическом состоянии поверхности исследуемых материалов[4]. В авторском коллективе настоящей работы разработаны и получили развитие фотометрические методы анализа спектров яркости отражения видимого света от поверхности исследуемых образцов применительно к оценке структурной повреждаемости их поверхности под действием приложенных механических напряжений и фазовых превращений в сплавах при температурных воздействиях [5,6]. В настоящей работе рассмотрены результаты распространения разработанного подхода на случай исследования температурных зависимостей некоторых теплофизических характеристик материалов.

## 1. Материал и методика исследования

В качестве материала исследования была использована сталь 02Х21Н11Г2Б, из которой были приготовлены цилиндрические образцы с диаметром 6,62 мм и высотой 11,06 мм. Химический состав исследуемой стали приведен в таблице№1.

Таблица мет жимический состав стали беже пати те и масс. 70								
Fe	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	S
55,59	0,01	0,39	1,32	20,6	11,1	0,20	0,47	0,003
Р	Cu	Pb	Sn	Sb	As	Co	Al	N
0,0018	0,06	0,001	0,003	0,001	0,005	0,026	0,011	0,038

Таблица №1 Химический состав стали 02Х21Н11Г2Б масс.%

Образцы нагревали в колонне металлографического микроскопа Reihert в интервале температур 20-850°С со скоростью 12-15 °С/мин. В процессе нагрева и последующего охлаждения торцевая поверхность образцов фотографировалась с увеличением ×250 с помощью специальной цифровой фотокамеры. Фотоизображения структуры
поверхности исследуемого образца затем анализировались помошью с фотометрического анализатора структурных изображений (ФАСИ), который был разработан в ИМЕТ РАН [7-9]. В основу алгоритма анализа было положено предположение о том, что энергетическое воздействие на материал независимо от его физической природы проявляет себя в структурных изменениях поверхности. Требовалось найти количественную взаимосвязь между энергетическими параметрами воздействия и параметрами спектра яркости отражения света в оптическом диапазоне от поверхности исследуемого объекта. В настоящей работе предпринята попытка на основе этих соображений оценить температурные зависимости некоторых теплофизических характеристик исследуемой стали. На рис.1(а,б) показан участок поверхности образца, нагретого до температуры 450°С и спектр яркости отражения света от него, построенный в координатах «спектральная плотность яркости - ее интенсивность»



Рис. 1. Участок поверхности исследуемого объекта при T= 450°C (а) при ×25 и спектр яркости отражения от него видимого света (б)

Излучение образца при любой температуре пропорционально количеству тепловой энергии, поглощенное им. Площадь, ограниченная спектральной кривой и осью абсцисс пропорциональна этой энергии, а последняя при неизменной массе образца и теплоемкости его материала в исследованном диапазоне определяется температурой. Отсюда следует ожидать хорошей корреляции между площадями под спектральными кривыми и соответствующими температурами. На рис.2 показаны зависимости площадей под спектральными кривыми яркости отражения от температуры образца.



Рис. 2. Температурная зависимосить площадей под спектральными кривыми яркости отражения от исследуемого объекта (—— - для ветви нагрева, — — - для ветви охлаждения)

Оценка коэффициента корреляции С между S и T для ветви нагрева образца дала значение 0,967, тогда как для ветви охлаждения он оказался равным 0,942. Полученные значения коэффициентов корреляции вселяют надежду на возможность выразить зависимость S = f(T) в аналитическом виде, несмотря на то, что их вид на рис.2 не дает возможности выбрать координаты, позволяющие выбрать класс функций для ее описания. Для выбора требуемых координат воспользуемся зависимость S = f(T) для стадии нагрева, для которой значение C оказалось несколько выше. На рис.3 показана эта зависимость в координатах: «logS-T», на которую нанесена линия тренда параболического типа.



Рис. 3. Зависимость S = f(T) в полулогарифмических координатах.

Из рисунка 3 видно, что экспериментальная зависимость S=f(T) вполне удовлетворительно может быть описана параболой вида  $logS = aT^2+bT+c$ , параметры которой можно определись методом наименьших квадратов [10]. Выполнив вычислительные процедуры имеем эту зависимость в виде:

$$\log S = -1.976T^2 + 6.967T - 0.331 \tag{1}$$

Из (1) следует, что зависимость S=f(T) можно записать как:

$$S = 10^{1,976T^2 + 6,967T - 0,331} \tag{2}$$

Из исходного предположения о характере связи параметров теплового воздействия на материал и параметров спектра яркости отражения следует выражение:

$$U = A \cdot 10^{1,976T^2 + 6,967T - 0,331} \tag{3}$$

Продифференцировав (3) по температуре получаем в аналитическом виде выражение для температурной зависимости теплоемкости С<sub>р</sub>:

$$\frac{dU}{dT} = A \cdot 10^{1,976T^2 + 6,967T - 0,331} \times (1,976T + 6,967) \cdot \ln 10 \tag{4}$$

Тарировочный эксперимент, выполненный калориметрическим методом на установке «UNIPAN-605» дал для температуры 300К для исследуемого материала  $C_p = 26,73$  Дж/мольК. Подставив эти данные в формулу (4) вычислим из нее константу A, которая оказалась равной: 627129,51. После ее подстановки в формулу (4) по ней были рассчитаны зависимости:  $C_p = f(T)$  по данным фотометрических измерений S(T) и по формуле ее аппроксимирующей (2). Эти результаты показаны на рис.4. Из рисунка видно, что обе зависимости практически совпадают в температурном интервале 300-1050К, после чего экспериментальная кривая отклоняется от аппроксимирующей. Располагая зависимостью  $C_p(T)$  не составляет труда вычислить температурные зависимости энтальпии (H) и энтропии (S) для использованного температурного диапазона по формулам:

$$H(T) = \int_{20}^{0} C_{\rm p}(T) dT$$
(5)

$$S(T) = \int_{20}^{850} \frac{c_p(T)}{T} dT$$
(6)



Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости C<sub>p</sub>(T) исследуемой стали: (◊ - вычислена по аппроксимированным данным (2), □ - по экспериментальным данным)

После подстановки в (5) и (6) зависимости (4), были вычислены зависимости H(T) и S(T) в заданном диапазоне температур. Они представлены соответственно на рис. 5 и 6.



Рис. 5. Температурная зависимость энтальпии исследуемой стали по данным фотометрических измерений

Полученные результаты показывают, что фотометрический анализ структурных изображений материала исследуемого объекта позволяет получить температурные зависимости теплоемкости, энтальпии и энтропии с существенно меньшей трудоемкостью по сравнению с калориметрическими методами. В разработанной процедуре определения этих зависимостей последние требуются в ограниченном объеме для оценки константы А в формуле (4). Следует отметить, что точность получаемых по изложенной выше процедуре результатов существенно зависит от режима нагрева исследуемого объекта. Наилучшие результаты можно получить, если фотографирование поверхности исследуемого объекта производить при установившейся температуре. При необходимости получить достаточно надежные оценки измеренных теплофизических характеристик в условиях ограниченного времени следует использовать пониженные скорости нагрева.



Рис.6. Температурная зависимость энтропии исследуемого материала по данным анализа фотометрических измерений.

Результаты настоящей работы помимо уже отмеченных выше предположений опираются на еще одно допущение, которое нуждается в экспериментальной проверке. При расчете температурных зависимостей исследованных теплофизических характеристик предполагалось, что константа А в уравнении (4) не зависит от температуры. В процессе проверки полученных результатов по стандартным проверить методикам необходимо выполнимость этого предположения исследованном диапазоне температур. Сама проверка полученных нами температурных зависимостей может быть сведена к 3-4 замерам теплоемкости C<sub>p</sub> в интервале температур 500-1000К.

Работа выполнена при финансовой поддержке:

Грант президента РФ: НШ-878.2012.8; Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-08-00092а и 11-08-00587а ).

#### Список литературы.

1. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера.2007. 363 с.

2. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наоструктур и наноматериалов. М.:Либроком, 2008. 589 с.

3. Приборы и методы физического металловедения. п/р Вейнберга Ф. М. :Мир. 1974. 363 с.

4. Haas T.W., Grant J.E., Dooley G.J. Effects in Auger Electron Spectroscopy.// J. Appl. Phys. 1972. v.43, №4, P. 1853-1860.

5. Ермишкин В.А., Лепешкин Ю.Д., Мурат Д.П., Овчинников И.Н. «Способ фотометрической диагностики структурного состояния материалов по данным анализа цифрового кодированного изображения их поверхности». Патент №2387974, 2010. Бюл. № 12.

6. Ермишкин В.А., Минина Н.А., Федотова Н.Л. «Способ фотометрической диагностики фазовых превращений в твердых телах по данным анализа спектров яркости отражения света от их поверхности», Патент №2387978, 2010. Бюл. №12.

7. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Информационные технологии фотометрического анализа усталостной повреждаемости материалов. Информационные технологии. 2007. №11. С.65-70.

8. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Применение фотометрического анализа структурных изображений для оценки сопротивления усталостному разрушению. Автоматизация и современные информационные технологии. 2008. №2 С. 11-21

9. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Система фотометрического анализа структурных изображений и ее применение для исследования материалов в условиях усталости. Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2008. №10 С. 38-44

10. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.:Наука. 1967. 368 с.

# ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

# В.С. Бондарев<sup>1</sup>, Е.А. Михалёва<sup>2</sup>, М.В. Горев<sup>1</sup>, И.Н. Флёров<sup>1</sup>

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им.
 Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия
 2 - Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

#### vbondarev@yandex.ru

Одной из злободневных задач физики конденсированного состояния веществ является получение информации о восприимчивости температуры и энтропии твердых тел (сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, сегнетоэластиков и мультиферроиков) к постоянным внешним полям разной физической природы, прикладываемым к объекту индивидуально, последовательно или одновременно. В последнем случае возможно существенное увеличение теплового отклика системы, обусловленное суммарным изменением одного и того же термодинамического параметра в разных по природе полях, приводящих к увеличению калорической эффективности материала. Не менее перспективным является направление, связанное со значительным усилением калорического эффекта в периодически меняющихся полях, приложенных к твердым телам, находящимся в неравновесных тепловых условиях. Теоретически такая задача была недавно решена для материалов сегнетоэлектрической природы [1, 2]. Однако попытки экспериментального подтверждения расчетов до сих пор не предпринимались.

В работе представлены результаты исследований в неравновесных тепловых условиях электрокалорического эффекта (ЭКЭ) в одноосном сегнетоэлектрике - триглицинсульфате (ТГС). Температура основания образца, вырезанного в виде прямоугольного параллелепипеда, поддерживалась при постоянной температуре. Периодически меняющееся электрическое поле различной частоты прикладывалось в направлении, параллельном или перпендикулярном полярной оси кристалла. При этом фиксировалось изменение разности температур между противоположными гранями, перпендикулярными полярной оси. В результате воздействия электрического поля в образце возникал ЭКЭ, приводящий, за счет термостатирования основания, к градиенту температуры ∨Т (обратный термополяризационный эффект - ТПЭ), что, в свою очередь способствовало появлению как динамической поляризации (прямой ТПЭ), так и теплового потока.

Показано, что оба ТПЭ возрастают по мере приближения к точке фазового перехода из пара- и сегнетоэлектрической фаз. Определена температурная зависимость термополяризационного коэффициента, описывающего ТПЭ и эффективное электрическое поле, возникающее в кристалле в результате ТПЭ Исследования ЭКЭ выполнены в режимах включения и выключения электрического поля различной длительности при постоянной напряженности 3.0 кВ/см. Экспериментально установлено, что при некоторых условиях выбора температуры стабилизации основания образца количества выделенного и поглощенного тепла в образце ТГС не одинаковы. Показано, что переменное электрическое поле в реализованных в эксперименте условиях способствует незначительному охлаждению образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2.) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 12-02-31253 мол\_а).

#### Литература

[1] А.С. Старков, С.Ф. Карманенко и др. ФТТ, 51, 7, р. 1422 (2009)

[2] A. Khodayari and S. Mohammadi. IEEE transactions on ultrasonic, ferroelectrics, and frequency control, **58** (3), 303 (2011).

# О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И МИСЦЕЛЛ В МАСЛОЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

# А.В. Федоров, А.Н. Лисицын, Ш.К. Тагиев, А.В. Ефимов

## ГНУ ВНИИЖ Россельхозакадемии

#### fedorov@vniig.org

При разработке новых технологий и оборудования для маслоэкстракционного производства особую роль играет проблема обоснования требований к используемым в расчетных соотношениях данным о теплофизических свойствах веществ. Для каждой задачи математического моделирования эти требования различны.

Свойства растительных масел широко представлены в справочной литературе например, в справочниках Гинзбурга А.С., Маслова А.М.. Чубика А.А.. Много было сделано в этой области специалистами КубГТУ Деревенко В.В., Масликовым В.А. В опубликованных работах нашего института, выполненных под руководством В.В. Ключкина и А.Ф. Залетнева, представлена сводная таблица формул для расчета физических свойств растворов масел.

<u>Растворители.</u> На современных производствах для экстракции растительных масел применяются растворители показатели которых должны соответствовать определенным техническим требованиям, связанным с достижением наибольшего выхода масла при сохранении биологической ценности продуктов экстракции - масла и шрота. Для экстракции в промышленности применяются нефрасы, которые являются взрыво- и пожароопасными соединениями. Температура вспышки нефрасов в закрытом тигле составляет 32-33С°, температура самовоспламенения 248-262 °C, пределы взрываемости в смеси с воздухом находятся в области объемных концентраций 1,15-7,70 %. Предельно допустимая концентрация их паров в воздухе рабочей зоны составляет 100 мг/м<sup>3</sup>.

Мисцеллы. Фактически при экстрагировании из масличного сырья извлекаются триглицериды и вещества им сопутствующие, молекулярная масса триглицеридов наиболее распространенных масел лежит в пределах 863-938. Некоторые вещества, не относящиеся к жирам и перешедшие при экстракции в раствор, могут повлиять на его свойства, при этом предполагается, что раствор становится дисперсионной средой для коллоидных частиц, извлеченных сопутствующих веществ. К примеру, растворы после экстрагирования могут гидратироваться с образованием фосфатидной эмульсии, что связывается с коллоидным состоянием фосфорсодержащих веществ, а наличие пены присутствием поверхностно-активных веществ. Коэффициенты объясняется молекулярной диффузии растительных масел в экстракционном растворителе при 20 °С составляют 0.58·10<sup>-9</sup> - 0.72·10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с, а для коллоидных растворов обычно гораздо меньше.

<u>Растительные масла.</u> После экстракции в маслах присутствуют фосфатиды, стерины, воски, продукты гидролиза глицеридов, а также белковые и другие вещества. При сравнительно высоких температурах в результате взаимодействия с кислородом воздуха в растительных маслах происходят окислительные процессы и соответственно накопление различных продуктов распада.

В литературных источниках данные о свойствах веществ по маслу и продуктам его переработки носят несистемный характер, имеются отдельные попытки научного

обобщения. При использовании расчетных соотношений необходимо учитывать тот факт, что имеют место погрешности, привносимые с исходной информацией, поэтому критерием адекватности предлагаемой математической модели является эксперимент. Нами разработан и продолжает развиваться ряд методик определения теплофизических свойств веществ, как чистых, так и смесей, участвующих в технологическом процессе. В последнее время мы уделяем большое внимание информации по так называемым обобщенным параметрам процессов, таким как, теплопередача в среде и скорость экстракции, которые вызывают интерес у специалистов в области конструирования маслоэкстракционного оборудования.

# ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

# В.И. Егоров, Д.М. Сабирова, Н.А. Баулин, А.А. Марова

# СПбНИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

#### evinej@gmail.com

Работа посвящается изучению влияния различных геометрических характеристик на эффективную теплопроводность печатных плат специального назначения. Такие печатные платы представляют собой диэлектрическую подложку, на которой размещены медные проводники.

Проведено численное моделирование температурных полей стеклотекстолитовой подложки и расположенных на ней медных проводников. Варьировались следующие геометрические параметры проводников: толщина и ширина медного проводника, расстояние между медными проводниками.

Увеличение ширины проводника в 4 раза приводит к уменьшению величины теплового сопротивления на 22%.

При увеличении толщины проводника в 2 раза сопротивление уменьшилось на 32%, при увеличении расстояния между проводниками в 6 раз сопротивление увеличилось в 2,7 раз.

Аналогичные зависимости получаются при увеличении теплопроводности материала подложки в 4 раза.

Полученные данные позволят оптимизировать тепловое сопротивление печатных плат специального назначения при разработке программ при трассировке печатных плат с электронными компонентами значительной мощности.

С помощью этих расчетов можно оценить эффективный коэффициент теплопроводности композиционного материала (печатные платы).

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫПУЧИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

## С.Е. Алёшичев, В.А. Балюбаш, В.В. Назарова

## НИУ ИТМО ИХБТ

#### sergspbcprf@rambler.ru

В процессе сушки сыпучих пищевых продуктов выходным параметром является содержание влаги. Предельное содержание влаги, как правило, соответствует величине максимального содержания «связанной воды» в продукте, обеспечивая тем самым возможность его хранения. Приведены результаты исследований влияния температуры на повышение метрологических характеристик электрофизических методов экспрессного контроля влажности сыпучих пищевых продуктов в диапазоне содержания связанной воды.

Получено подтверждение увеличения диэлектрической проницаемости продукта, содержащего «связанную воду» при повышении его температуры, что использовано при разработке влагометрических систем.

Приведены результаты сравнительной оценки содержания «связанной воды» в альбумине, белково-витаминном концентрате сухих молочных продуктов, мясокостной муке методом изотерм сорбции и электрофизическими методами.

Подтверждены теоретические предпосылки о наличии максимума величины диэлектрической проницаемости с увеличением влажности сыпучих продуктов при его смещении в область более низких температур.

Установлено, что для продуктов, содержащих влагу в «связанном виде», изменения температуры, эквивалентное приросту диэлектрической проницаемости на процент влаги, характеризуются значениями температурного минимума 4–10 °С, приходящегося на границу зоны критической гидратации. Этот факт необходимо учитывать при формировании структуры автоматизированной системы контроля влажности сыпучих пищевых продуктов.

# АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАСЧЁТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИОПРОДУКТОВ

#### А.В. Зайцев<sup>1</sup>, В.Н. Кудашов<sup>1</sup>, Н.В. Кудашова<sup>2</sup>

1 - НИУ ИТМО, Институт холода и биотехнлогий 2 - ОАО «Завод Радиотехнического Оборудования»

#### zai\_@inbox.ru

Существующие стандарты по расчёту теплофизических свойств криопродуктов содержат математическую постановку задачи, набор эмпирических коэффициентов для уравнения состояния и таблицы результатов.

Рассмотрим эмпирическое уравнение состояния реального вещества

$$pv = zRT, (1)$$

где p – давление, v – удельный объём ( $v = 1/\rho$ ), z – коэффициент сжимаемости, R – газовая постоянная, T – температура.

Перепишем уравнение (1) в приведённых координатах

$$\pi = \frac{p}{p_{\hat{e}\delta}}; \quad \omega = \frac{\rho}{\rho_{\hat{e}\delta}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{\hat{e}\delta}}.$$

Здесь  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  – приведённые давление, плотность, температура, а  $p_{\hat{e}\delta}$ ,  $\rho_{\hat{e}\delta}$ ,  $T_{\hat{e}\delta}$  – соответствующие критические параметры.

Тогда получим безразмерное уравнение состояния

$$\pi = \omega \tau \frac{z}{z_{\hat{e}\delta}}; \quad z_{\hat{e}\delta} = \frac{p_{\hat{e}\delta}}{RT_{\hat{e}\delta}\rho_{\hat{e}\delta}}.$$
 (2)

Будем использовать уравнение состояния Боголюбова-Майера в следующем виде [3-6]:

$$z = 1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}, (3)$$

где  $b_{ij}$  – коэффициенты уравнения состояния, которые определяются по эмпирическим данным методом наименьших квадратов и приведены в табличной форме в литературных источниках, например [7].

Уравнения вида (3) хорошо описывают поведение криогенных веществ в газообразном и жидком состояниях.

Расчёт теплофизических свойств с применением уравнения состояния вида (3) осуществляется по известным формулам термодинамики [1, 2]. Запишем для примера формулы для вычисления энтропии *s* и энтальпии *h*:

$$s = s_0 + R \ln \frac{\omega}{\omega_0} + R \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} \frac{j-1}{i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j},$$
(4)

$$h = h_0 + RT \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} \frac{i+j}{i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j},$$
(5)

где  $\omega_0 = p_{\tilde{n}\tilde{o}} / RT\rho_{\tilde{e}\tilde{o}}$ ,  $p_{\tilde{n}\tilde{o}} = 0,101325\tilde{I} \ddot{I} \dot{a}$  и  $s_0$ ,  $h_0$  – энтропия, энтальпия в идеально-газовом состоянии. Зная энтропию и энтальпию, легко найти внутреннюю энергию u, функцию Гельмгольца, функцию Гиббса по формулам

$$u = h - zRT, (6)$$

$$F = u - Ts, \tag{7}$$

$$\Phi = h - Ts. \tag{8}$$

Как видно из (4), (5), для вычисления теплофизических свойств вещества необходимо знать плотность  $\omega$ . Плотность  $\omega$  в однофазной области при известных значениях  $\pi$ ,  $\tau$  определяется из уравнения состояния:

$$\pi - \frac{\omega \tau}{z_{\hat{e}\delta}} \left( 1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j} \right) = 0.$$
(9)

Уравнение (6) решается численно пошаговым методом половинного деления.

При компьютерных расчётах различных процессов и устройств часто бывает необходимо определить фазовое состояние вещества. Методика, основанная на вышеприведённых рассуждениях, заключается в сравнительном анализе параметров состояния в рассчитываемой точке и параметров на линии насыщения.

На линии насыщения (кипения/конденсации) находятся в равновесии жидкость и пар. Из условий равновесия газовой и жидкой сред следует (см. [2])

$$\begin{cases} \tau' = \tau'' = \tau_s; \\ \pi' = \pi'' = \pi_s; \\ \varphi' = \varphi'' = \varphi_s, \end{cases}$$
(10)

где φ – химический потенциал. Одним штрихом отмечены параметры, относящиеся к жидкой среде, двумя штрихами – к газовой среде. Параметры с индексом *s* относятся к линии насыщения.

Если производится расчёт в зависимости от температуры, то из (10) вытекают уравнения для нахождения неизвестных плотностей жидкой и газовой сред

$$\begin{cases} \omega' - \omega'' + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_{i}} b_{ij} \frac{\omega'^{i+1} - \omega''^{i+1}}{\tau_{s}^{j}} = 0; \\ \ln \frac{\omega'}{\omega''} + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_{i}} \frac{i+1}{i} b_{ij} \frac{\omega'^{i} - \omega''^{i}}{\tau_{s}^{j}} = 0. \end{cases}$$
(11)

Если производится расчёт в зависимости от давления, то получается система из трёх уравнений для поиска температуры и плотностей жидкой и газовой сред

$$\begin{cases} \pi_{s} - \frac{\omega' \tau_{s}}{z_{e\delta}} \left(1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_{i}} b_{ij} \omega'^{i+1} / \tau_{s}^{j}\right) = 0; \\ \pi_{s} - \frac{\omega'' \tau_{s}}{z_{e\delta}} \left(1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_{i}} b_{ij} \omega''^{i+1} / \tau_{s}^{j}\right) = 0; \\ \ln \frac{\omega'}{\omega''} + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_{i}} \frac{i+1}{i} b_{ij} \frac{\omega'^{i} - \omega''^{i}}{\tau_{s}^{j}} = 0. \end{cases}$$
(12)

Системы (11) и (12) состоят из трансцендентных уравнений. Количество членов уравнений и их порядок определяются величинами *i* и *j*, достигающими значений 8–10. Для их численного решения был использован метод Ньютона, отличающийся высокой скоростью сходимости при задании достаточно точного начального приближения.

В соответствии с методом Ньютона сначала производилось точное аналитическое представление матрицы Якоби. Вычисление обратной матрицы производилось стандартными численными методами.

На численном эксперименте выполнен автоматизированный расчёт теплофизических свойств кислорода, воздуха, азота и метана и произведён анализ их соответствия существующим стандартам.

При вычислениях с обычной точностью аппроксимирующих полиномов, содержащих двойные суммы с большим числом членов, наблюдалось расхождение итерационного вычислительного процесса.

Использование в Фортран-программе двойной машинной точности позволило получить совпадение расчётных величин с известными стандартными табличными данными с точностью до 6-го знака. Анализ получаемой погрешности производился с помощью математического пакета Maple.

Программа расчёта реализована на алгоритмическом языке Fortran-95. В программе присутствует специальный регулируемый параметр  $\varepsilon$ , равный абсолютному значению правой части уравнения (9) или наибольшему из абсолютных значений правых частей уравнений систем (11) и (12). В проведённых расчётах принято  $\varepsilon = 10^{-12}$ .

Для азота программа рассчитывает теплофизические свойства в интервале температур от тройной точки до 1500 К и 0,01Ì Ї à  $\leq p \leq 100$ Ì Ї à (см. [3]): для воздуха 70 Ê  $\leq T \leq 1500$  К и 0,01Ì Ї à  $\leq p \leq 100$ Ì Ї à (см. [4]); для кислорода  $T_{\infty} \leq T \leq 1500$  К и 0,1Ì Ї à  $\leq p \leq 100$ Ì Ї à (см. [5]); для метана  $T_{\infty} \leq T \leq 1000$  К и 0,1Ì Ї à  $\leq p \leq 100$ Ì Ї à (см. [5]); для метана  $T_{\infty} \leq T \leq 1000$  К и 0,1Ì Ї à  $\leq p \leq 100$ Ì Ї à (см. [6]).

Литература.

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.

2. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 416 с.

3. Термодинамические свойства азота/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.

4. Термодинамические свойства воздуха/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 276 с.

5. Термодинамические свойства кислорода/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1981, – 304 с.

6. Термодинамические свойства метана/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 348 с.

7. Акулов Л.А., Борзенко Е.И., Зайцев А.В. Теплофизические свойства и фазовое равновесие криопродуктов: Справ. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – 567 с.

# РАСЧЁТ СВОЙСТВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ ЕГО РЕГАЗИФИКАЦИИ

# Т.А. Грехова, А.В. Зайцев

#### НИУ ИТМО, Институт холода и биотехнлогий

#### zai\_@inbox.ru

Известно, что природный газ составляет 23 % мирового потребления энергии, при этом темпы повышения потребления его количества оцениваются приблизительно около 10 % в год. Такое количество холода может быть утилизировано в различных областях промышленности, где производственные процессы построены на использовании техники низких температур.

В некоторых странах работа по утилизации холода регазифицируемого СПГ проводится в достаточно большом объеме. Первенство принадлежит Японии. В определённой степени связь с криогеникой прослеживается лишь в технике разделения воздуха. За рубежом постоянно наблюдается устойчивый рост использования СПГ в коммунальном хозяйстве, в частности при комплексной газификации малых теплоэнергетических объектов.

Данная работа посвящена вопросу энергосбережения при регазификации сжиженного природного газа и описывает одно из новых патентоспособных решений данной проблемы, защищённых авторскими правами. Показано, что нахождение оптимального технического решения возможно и сильно зависит от правильного учёта теплофизических свойств сжиженного природного газа.

Анализ различных вариантов определения свойств криогенных продуктов позволяет выбрать достаточные для оптимизационных расчётов методы вычислений свойств СПГ.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДИФФУЗИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КОМПОНЕНТОВ

## Ю.П. Заричняк, К.И. Примаков

## НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

#### kiprimakov@hotmail.com

#### Аннотация

На модели структуры бинарного порошкового композита рассмотрен процесс диффузионного взаимодействия компонентов в процессе спекания и изменения во времени эффективной теплопроводности спекаемого композита

Ключевые слова: модель бинарного порошкового композита, процесс твёрдофазной диффузии, параметры диффузионого слоя и его локальные и интегральные характеристики.

Получение веществ и материалов с заданными свойствами – крайне важный аспект в современном машиностроения и ВПК. Сейчас насчитывается несколько миллионов различных веществ, смесей, композиционных материалов и с каждый годом это число увеличивается еще на десятки тысяч. Все больше таких новых материалов разрабатывают для эксплуатации в экстремальных условиях (высоких\низких температур и давлений) когда начальные свойства композитов изменяются в процессе изготовления или эксплуатации, что требует значительных затрат на изготовление образцов, экспериментальное изучение свойств и обработку результатов измерений.

Основной задачей работы была разработка методики и создание алгоритмов расчета полей концентрации диффузионно-взаимодействующих компонентов – прессованных смесей двух порошков с неограниченной растворимостью компонентов, спекаемых в процессе изотермического отжига, локальной и средней теплопроводности диффузионного слоя и эффективной теплопроводности композита. Алгоритмы расчета реализованы в современном математическом прикладном пакете программ MATLAB. Проведены контрольные расчеты, определены границы применимости и погрешности методики.



Рис. 1. а - Модель структуры прессованного порошкового композита и его элементарная ячейка, б - Восьмая часть модели прессованного порошкового композита Диффузионный слой представляет собой неограниченный твёрдый раствор переменной концентрации компонента В (вкрапление) в матричном компоненте А. Диффузионный слой разбивался на множество (от двухсот до нескольких тысяч) тонких слоев, в

каждом из которых рассчитывались локальные значения концентрации взаимодействующих компонентов и их локальные значения теплопроводности.

Далее рассчитывалась эквивалентная теплопроводность диффузионного слоя как многослойной пластины для двух направлений - вдоль и поперёк многослойной пластины. Их среднеарифметическое значение принималось равной теплопроводности диффузионного слоя, после чего производился расчет эффективной теплопроводности всего композита.

При расчете поля концентрации использовался показатель относительного (безразмерного времени)  $\tau$  - аналог числа Фурье в теории теплопроводности, изменяющийся в пределах от нуля до нескольких единиц.

Формула для численного расчета модели была взята из [3], однако в ходе проведения вычислений были обнаружены ошибки в печатном издании. В ходе многочисленных проверок были найдены опечатки, и окончательный расчет проводился по формуле:

 $X_b(z, \tau)$ -функция концентрации компоненты В в А в слое(z) в различные моменты времени( $\tau$ ), %.; D – коэффициент взаимной диффузии.



Рис.2. Изменение поля концентрации компонента В (вкрапления) в зависимости от характеристического времени  $\tau$ .

По рассчитанному значению концентрации компонентов в каждом слое шага по Z, вычисляются значения аппроксимирующей функции N(x) (число атомов одного компонента, приходящихся на один атом второго компонента в пределах зоны возмущения [1]).

$$N(x) = 6 - 3,318 * 10^{-2} x_b^2 + 2,377 * 10^{-3} x_b^3 - 7,743 * 10^{-5} x_b^4 + 1,229 * 10^{-6} x_b^5 - 7,639 * 10^{-9} x_b^6 + 10^{-9} x$$

Затем рассчитываем значения объемной доли m<sub>аb</sub> «зон возмущения» с изменёнными свойствами вокруг атомов примеси

Далее рассчитывается локальное значение теплопроводности [2] в каждом слое шага по Z по всему диффузионному слою (м рис 3) :

$$\lambda$$
 ποκ =  $\lambda_1 A (1 - m_1 A B)^{\dagger} 2 + \lambda_1 A B (m_1 A B^{\dagger} 2 + 4(m_1 A B (1 - m_1 A B) (\lambda_1 A \lambda_1 A B)/(\lambda_1 A + \lambda_1 A B))$ 

Рассчитываются значения теплопроводности вдоль и поперек диффузионного слоя, а затем их среднее значение см рис. 3 :

$$\lambda_{\rm dc}^{\perp} = \frac{\mathbf{Z}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\lambda}_{\rm JOK}}}$$

На основании полученных значений теплопроводности диффузионного слоя, рассчитывается полная теплопроводность композита:

где  $\mathbf{Z}_{\mathbf{r}_{MAKC}}$ ,  $\mathbf{Z}_{\mathbf{r}_{MUH}}$  – относительные границы изменения концентрации ( $\geq \Delta$ )  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2 \begin{bmatrix} BT \\ MK \end{bmatrix}$  – теплопроводность компонентов (матрицы и вкрапления) При расчете поля концентрации основную проблему составляла оценка необходимого числа членов ряда в формуле при малых временах ( $\mathcal{T}^*$  меньше 0.001) на начальной стадии процесса диффузионного взаимопроникновения. При числе членов ряда n = 80,

в момент времени tau ≈ 0 вблизи границы раздела двух компонентов, « раскачка » расчётных значений достигает 14 атомных %, и может превышать физически возможные пределы - более 100 % или менее 0 %:

Аналогичный образом ведет себя график при неизменном числе членов ряда и увеличении числа разбиений слоя (рис.2а будет соответствовать n=6500 и числу разбиений (числу шагов по Z) k<sub>z</sub>=4000, рис. 2г k<sub>z</sub> =500).

В начальный момент времени существует четкая граница двухкомпонентной смеси, затем зона на диффундирующей границе расширяется и значения теплопроводности сплава становятся меньше, чем каждого из компонентов.



Рис.3. Поле концентрации, локальная теплопроводность и теплопроводность диффузионного слоя ( $\lambda_1 \mathbf{ac}$ ) в момент  $\tau^* = 0, \mathbf{1}$ 



Рис.4. Результаты расчета концентрации компонента В вблизи границы раздела компонентов в зависимости от числа членов ряда n: a) n=150, б) n=1500, в) n=4500, г) n=6500.

Погрешность расчёта изменяющегося во времени поля концентрации компонентов и границ диффузионного слоя в каждом из исходных компонентов (когда концентрация примесных атомов становится менее 0.1 атомн. %) является причиной некоторого



Рис.5. Графики изменения теплопроводности относительно характеристического времени *T*•

В процессе разработки алгоритма были проверены границы применимости решения, соответствующие физическим пределам концентрации компонентов от 0 до 100 атомных процентов. Погрешность расчета эффективной теплопроводности проверялась сопоставлением результатов расчётов с экспериментальными данными по теплопроводности спекаемого порошкового композита медь-никель и составила 10-15 %, что можно считать приемлемым для прогнозных расчётов теплопроводности спекаемых прессованных бинарных порошковых композитов /1,2/.

Список используемых источников

- 1. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
- 2. Заричняк Ю.П. Структура, теплофизические свойства и характеристики композиционных материалов и сплавов. Дисс. на соискание степени доктора физико-математических наук: Институт теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1989
- 3. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей.-Киев: Наукова думка, 1969.-104с.
- 4. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова Думка, 1981. 396 с.
- 5. Райченко А.И., Федорченко И.М. ФММ, 1960,9,6

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИ СМЕСЕЙ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ И ПРИРОДНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ

#### А.А. Вассерман, С.В. Козловский, В.П. Мальчевский

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина

#### valentinmalchevsky@gmail.com

#### **І ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время ведётся поиск альтернативных хладагентов для замены хлорфторуглеродов, запрещённых международными соглашениями ввиду их разрушающего воздействия на озоновый слой атмосферы Земли. При выборе альтернативных рабочих тел для холодильных установок следует учитывать много факторов. С учётом длительного срока службы этих установок общая эффективность хладагента определяется в первую очередь количеством энергии, затраченной на выработку холода. Для определения затрат энергии необходимы данные о термодинамических свойствах хладагента.

Смеси озонобезопасных и природных хладагентов являются перспективными рабочими телами холодильных установок. Нами в течение последних нескольких лет были исследованы шесть таких смесей: R125/R290, R134a/R290, R23/R744, R41/R744, R170/R744 и R290/R744. Для них на основании экспериментальных *p*,*ρ*,*T*,*x*- и *p*,*T*,*x*-данных составлены уравнения состояния и рассчитаны таблицы термодинамических свойств.

## II УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Уравнения состояния смесей составлены по методике [1] и имеют вид:

$$A = A^{id} + A^E, (1)$$

где A и  $A^{id}$  – свободные энергии Гельмгольца реальной и идеальной смеси,  $A^E$  – добавка к энергии Гельмгольца от смешения. Величины  $A^{id}$  и  $A^E$  для бинарной смеси могут быть рассчитаны по выражениям:

$$\frac{A^{id}}{RT} = \alpha^0(\omega, \vartheta, x) = \sum_{k=1}^2 x_k \left[ \alpha_k^0(\omega, \vartheta) + \alpha_k^r(\omega, \vartheta) + \ln x_k \right],$$
(2)

$$\frac{A^{E}}{RT} = \alpha^{E}(\omega, \vartheta, x) = x_{1}x_{2} \left[ \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=0}^{r} a_{ij}\omega^{i}\vartheta^{-j} + \exp(-\omega^{2}) \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{s} b_{ij}\omega^{i}\vartheta^{-j} \right],$$
(3)

где  $x_k$  – мольные доли компонентов смеси,  $\omega = v_{\kappa p}/v$  – приведенная плотность и  $\mathscr{G} = T_{\kappa p}/T$  – обратное значение приведенной температуры смеси. В выражении (2)  $\alpha_{\kappa}^{0}$  и  $\alpha_{\kappa}^{r}$  – идеально-газовая и реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента k; в выражении (3)  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  – коэффициенты функции взаимодействия, которые определяются на основании экспериментальных данных о термодинамических свойствах смеси.

Критические значения удельного объема и температуры смеси *v<sub>кp</sub>* и *T<sub>кp</sub>* рассчитываются с помощью выражений:

$$v_{\kappa p} = x_1 v_{\kappa p1} + x_2 v_{\kappa p2}, \tag{4}$$

$$T_{\kappa p} = x_1 T_{\kappa p1} + x_2 T_{\kappa p2}.$$
 (5)

Уравнения были составлены на основании экспериментальных *p*,*p*,*T*,*x*- и *p*,*T*,*x*-данных, сведения о которых представлены в таблице 1.

p 01	pacherindia								
Год	Первый автор	Число	Ин	δρ,	$\delta \rho_m$ ,				
		точек	Т(К)	$p(M\Pi a)$ x			(%)		
Смесь R125/R290									
2000	Каюкава [2]	151	305-380	0,16–4,50	0,29–0,75	0,05	0,26		
2002	Ёкояма [3]	213	298–423	0,10-6,70	0,50–0,75	0,1	0,29		
Для значений р, полученных путём расчёта									
1997	Холькомб, р" [4]	31	280-348	0,59–4,18	0,15–0,77	0,15	0,10		
2003	Ким, ρ'' [5]	101	253-323	0,24–2,87	0,03–0,90	0,15	0,10		
2002	Боббо, р" [6]	49	258-303	0,29–1,82	0,02–0,96	0,15	0,10		
2010	Xay, ρ'' [7]	46	263-323	0,35–2,88	0,05–0,96	0,15	0,09		
1997	Холькомб, р' [4]	31	280-348	0,59–4,18	0,15-0,77	0,05	0,08		
2003	Ким, ρ' [5]	101	253-323	0,24–2,87	0,03–0,90	0,05	0,09		
2002	Боббо, р' [6]	49	258-303	0,29–1,82	0,02–0,96	0,05	0,08		
2010	Xay, ρ' [7]	45	263-323	0,35–2,88	0,05–0,96	0,05	0,09		
2010	Насыщенный пар,	54	253–348	0,33–3,41	0,10–0,82	0,15	0,10		
	ρ" для <i>p</i> " при <i>x</i> = <i>y</i>								
2010	Насыщенная жидк.,	54	253–348	0,41–3,62	0,10–0,82	0,05	0,09		
0010	р' для <i>p</i> ' при <i>x</i> = <i>y</i>	00	250 205	0.50 1.00	0.10.0.02	0.15	0.06		
2010	Перегретый пар, $\rho$	89	258–295	0,50–1,00	0,10–0,93	0,15	0,06		
	для заданных р		<u> </u>	/ <b>D</b> 200					
2000	TT [0]	<b>C</b> 1	Смесь R134а/	R290	0.05.0.70	0.10	0.10		
2000	Наганума [8]	61	320-400	1,/6-6,13	0,25-0,78	0,10	0,12		
1004	Дл	я значени	<u>ий р, полученн</u>	ых путём расч		0.10	0.00		
1994	Клейбер, р" [9]	24	255-298	0,24–1,18	0,24–0,67	0,10	0,08		
1997	Холкомб, р'' [4]	40	279–355	0,44–3,06	0,13–0,96	0,10	0,13		
2006	Лим, р'' [10]	54	273–323	0,29–2,12	0,05–0,99	0,10	0,05		
2010	Донг р" [11]	32	263-278	0,15–0,66	0,09–0,96	0,10	0,01		
1994	Клейбер, ρ' [9]	21	255–298	0,29–1,18	0,14–0,93	0,05	0,03		
1997	Холкомб, ρ' [4]	42	279–356	0,44–3,42	0,07–0,98	0,05	0,09		
1998	Стриек, ρ' [12]	14	283	0,68–0,80	0,03–0,81	0,05	0,02		
2006	Лим, р' [10]	54	273-323	0,29–2,12	0,05–0,99	0,05	0,03		
2010	Донг р' [11]	32	263-278	0,15–0,66	0,09–0,96	0,05	0,01		
2010	Насыщенный пар,	56	255-355	0,24-2,85	0,14-0,96	0,10	0,09		
	о" для $p$ " при $x = v$						, ,		
2010	Насышенная жилк	56	255-355	0.32-2.93	0.14-0.96	0.10	0.06		
_010	0' лля $p'$ при $r = v$	00	200 000	0,02 2,00	0,2 . 0,2 0	0,10	0,00		
2010	p для $p$ при $x = yПерегретый цар о$	66	255_311	0 10-1 45	0.04-0.84	0.10	0.07		
2010		00	233 311	0,10 1,43	0,0+ 0,0+	0,10	0,07		
	для заданих р								
2002	Пинада [12]	101	261 252	201 5 99	0.10.0.79	0.10	0.11		
2005	Пикола [15] Цене – [14]	121	201-333	2,04-3,88	0,10-0,78	0,10	0,11		
2003	пикола [14]	1/4	505-545	0,15-5,80	0,15-0,80	0,10	0,12		
2002	Дл	я значени	и $\rho$ , полученн	ых путём расчё		0.10	0.01		
2003	Никола, р" [13]	8	274-286	3,14-3,80	0,10-0,78	0,10	0,01		
1992	Рот, ρ″ [15]	39	254–293	1,50–5,59	0,07–0,94	0,10	0,04		
1992	Рот, ρ′ [15]	39	254–293	1,50–5,59	0,08–0,95	0,05	0,09		

Таблица 1. Перечень *p*,*ρ*,*T*,*x*-данных, использованных при составлении уравнений состояния шести смесей, и средние квадратические отклонения δ*ρ<sub>m</sub>* исходных значений *ρ* от расчётных

Продолжение таблицы 1

					продолжени		цы т.
Год	Первый автор	Число	Интервал параметров				$\delta \rho_m$ ,
		точек	Т(К)	<i>р</i> (МПа)	x	(%)	(%)
2006	Насыщенный пар, р"	81	254–293	1,51–5,58	0,08–0,92	0,10	0,08
	для <i>p</i> ″ при <i>x</i> = <i>y</i>						
2006	Насыщенная жидк. р'	81	254–293	1,54–5,59	0,08–0,92	0,05	0,09
	для <i>p</i> ′ при <i>x</i> = <i>y</i>						
		См	есь R41/R74	44	1		
1997	Холкомб [4]	191	192–400	3,35–35,5	0,50	0,05	0,06
		18	318-332	3,64–9,92	0,50	0,05	0,12*
2003	Даморе [16]	199	303–343	0,12–5,65	0,21–0,82	0,15	0,17
2005	Никола [17]	17	273-334	2,24–5,91	0,24–0,62	0,15	0,39
	Для зна	чений р,	полученны	х путём расч	ёта		
2005	Никола ρ" [17]	5	260–293	2,07–4,32	0,24–0,79	0,1	0,09
2006	Данные о р", [4]	23	218-290	0,43–4,78	0,01–0,58	0,1	0,11
2006	Данные о р', [4]	23	218-290	0,43–4,78	0,01–0,67	0,05	0,02
2006	Насыщенный пар, р"	44	218–293	0,34–4,66	0,15–0,85	0,10	0,10
	для <i>p</i> ″ при <i>x</i> = <i>y</i>						
2006	Насыщенная жидк., р'	44	218–293	0,37–4,78	0,15–0,85	0,05	0,02
	для <i>p</i> ′ при <i>x</i> = <i>y</i>						
		См	есь R170/R7	'44			
1945	Ример [18]	126	310–478	2,76–68,9	0,17–0,82	0,2	0,32
1989	Лемминг [19]	240	300-320	0,03–6,83	0,10–0,90	0,1	0,08
1989	Шерман [20]	86	245-400	2,79–34,8	0,99	0,2	0,14
1990	МакЭлрой [21]	120	303–333	0,69–6,15	0,37–0,77	0,2	0,25
1990	Яэшке [22]	234	273-320	0,10–5,75	0,28–0,77	0,1	0,09
1992	Вебер [23]	42	320	0,14–10,2	0,25–0,74	0,15	0,11
1995	Дуарте-Гарца [24]	454	234–358	0,10–34,6	0,10–0,90	0,2	0,22
1995	Мэйдж [25]	232	218-341	3,32–33,6	0,25–0,74	0,1	0,23
1997	Лау [26]	159	240-350	1,57–34,6	0,25–0,90	0,1	0,28
2001	Дуарте-Гарца [27]	518	220-400	2,76–35,5	0,25–0,74	0,1	0,25
	Для зна	чений р,	полученны	х путём расч	ёта		
1974	Фреденслунд р" [28]	32	223–293	0,62–6,10	0,06–0,95	0,2	0,33
1974	Фреденслунд р' [28]	30	223–263	0,62–3,05	0,03–0,95	0,2	0,09
1074	Нагахама р" [29]	12	253	1,61–2,31	0,13–0,80	0,2	0,14
1074	Нагахама р' [29]	13	253	1,43–2,31	0,06–0,95	0,2	0,13
1976	Давэлос р'' [30]	8	250	1,44–2,14	0,11–0,94	0,2	0,42
1976	Давэлос р' [30]	13	250	1,44–2,14	0,04–0,97	0,2	0,08
1977	Огаки р" [31]	54	283–298	3,46–6,63	0,11–0,97	0,2	0,11
1977	Огаки р' [31]	42	283-298	3,46–6,63	0,08–0,97	0,2	0,06
1988	Браун р" [32]	82	207-270	0,33–3,64	0,07–0,98	0,2	0,45
1988	Браун р' [32]	120	207-270	0,33–3,64	0,02–0,99	0,2	0,07
	Данны	е о тепло	Эёмкости <i>с</i> <sub>v</sub>			$\delta c_v$	$\delta c_{vm}$
1995	Мэйдж [25]	243	218-341	3,32–33,6	0,25–0,74	4	1,28

\* Для 18 точек в критической области указано отклонение по давлению  $\delta p_{cp}$ 

Продолжение таблицы 1.

Год	Первый автор	Число	Инте	δρ,	$\delta \rho_m$ ,				
		точек	Т(К)	<i>р</i> (МПа)	x	(%)	(%)		
Смесь R290/R744									
1951	Ример [33]	539	278–511	1,38–68,9	0,20–0,79	0,10	0,45		
1994	Галиция-Луна [34]	146	323–398	5,00–39,5	0,03–0,31	0,05	0,42		
2003	Круз де Диос [35]	323	294–344	0,08–70,0	0,46–0,90	0,15	0,59		
	<i>РрТх</i> -данные в на	сыщении	(на кривых	конденсации	и и кипения)				
1951	Ример, ρ'' [33]	12	294–344	2,10-4,80	0,03–0,71	0,15	0,79		
1990	Нисен, ρ'' [36]	47	311–344	1,50–5,70	0,07–0,75	0,10	0,42		
1951	Ример, ρ' [33]	25	278-344	0,70–4,80	0,01–0,60	0,10	0,54		
1990	Нисен, ρ' [36]	26	311–361	1,50–5,30	0,01–0,55	0,10	0,51		
	Для зна	ачений р,	полученных	х путём расчё	ёта				
1945	Поэтман, р'' [37]	26	290-362	1,10–7,06	0,15–0,96	0,10	0,21		
1954	Акерс, ρ'' [38]	9	233-273	0,34–2,76	0,33–0,93	0,05	0,04		
1974	Нагахама, ρ″ [39]	17	253-273	0,33–3,43	0,01–0,95	0,05	0,03		
1976	Хамам, ρ″ [40]	21	244–266	0,50–2,61	0,52–0,93	0,05	0,03		
1984	Акоста, ρ'' [41]	143	216-350	0,06–3,84	0,08–0,44	0,05	0,06		
2001	Вебстер, ρ" [42]	58	230-270	0,13–3,10	0,25–0,97	0,05	0,03		
2005	Ким, ρ″ [43]	106	253-323	0,31–6,43	0,09–0,94	0,10	0,22		
2007	Хигаси, ρ" [44]	33	260-290	0,41–4,71	0,21–0,91	0,05	0,06		
1945	Поэтман, р' [37]	20	290–362	2,10–7,11	0,15–0,96	0,15	0,50		
1954	Акерс, ρ' [38]	9	233–273	0,34–2,76	0,06–0,82	0,05	0,03		
1974	Нагахама, р' [39]	20	253-273	0,33–3,43	0,13–0,98	0,05	0,06		
1976	Хамам, ρ′ [40]	21	244-266	0,50–2,61	0,09–0,82	0,05	0,03		
1984	Акоста, ρ' [41]	142	211-345	0,29–5,86	0,08–0,44	0,05	0,06		
2001	Вебстер, ρ' [42]	53	230-270	0,19–3,13	0,03–0,96	0,10	0,10		
2005	Ким, ρ′ [43]	106	253-323	0,31–6,43	0,02–0,87	0,10	0,12		
2007	Хигаси, ρ' [44]	33	260-290	0,40–4,71	0,03–0,82	0,05	0,03		

Как видно из таблицы, для трёх первых смесей эти данные охватывают интервалы температур 253–423 К и давлений 0,1–6,7 МПа, для смеси R41/R744 — интервалы 192–400 К и 0,1–35 МПа, для R170/R744 — 207–478 К и 0,03–69 МПа и для R290/R744 — 222–511 К и 0,08–70 МПа. Количество экспериментальных термических данных для четырёх первых смесей составляет от 227 до 591, а для смесей R170/R744 и R290/R744 оно намного больше (2617 и 1935). Для смеси R170/R744 имеются также 243 опытных значения изохорной теплоёмкости в области параметров 218–341 К и 3–34 МПа, которые также использованы при составлении уравнения состояния этой смеси.

Для получения данных о плотности, соответствующих опытным p,T,x-данным, были составлены вспомогательные уравнения состояния по имеющимся  $p,\rho,T,x$ -данным. По этим уравнениям рассчитаны значения плотности, дополнившие p,T,x-данные, после чего были составлены уравнения состояния по всему массиву данных.

Уравнения состояния для первых четырёх смесей составлены по методике Леммона и Джекобсена [1]. Для смесей R170/R744 и R290/R744 составлены два варианта уравнения – по методике [1] и по методике В.И. Недоступа и О.В. Недоступа [45].

Значения весов данных о коэффициенте сжимаемости были рассчитаны по выражению (6)

$$\sigma_Z^2 = \left(\frac{Z_{_{\mathcal{3KC}n}}}{\rho} + \frac{\partial Z_{_{pac4}}}{\partial \rho}\right)^2 \left(\frac{\rho \cdot \delta \rho}{2}\right)^2 + \left(\frac{\partial Z_{_{pac4}}}{\partial x}\right)^2 \left(\frac{x \cdot \delta x}{2}\right)^2,\tag{6}$$

где бр и бх — максимальные значения относительных погрешностей плотности и состава. Значения бр приняты из табл. 1, а бх=0,2 для всех данных. Значения производных  $\partial Z_{\text{расч.}}/\partial \rho$  и  $\partial Z_{\text{расч.}}/\partial x$  в выражении (6) рассчитывались по приближённому уравнению состояния, полученному линейной комбинацией реально-газовых частей энергии Гельмгольца компонентов смеси. В качестве уравнений состояния компонентов при расчётах весов и составлении уравнений состояния смесей использованы: для R125 — уравнение [46], для R134a — уравнение [47], для R290 — уравнение [48], для R23 — уравнение [49], для R41 — уравнение [50], для R744 — уравнение [51], а для R170 — уравнение [52]. Все приведенные уравнения имеют форму:

$$\alpha_i^r = \sum_{k=1}^{n_1} a_k \omega^{i_k} \mathcal{P}^{j_k} + \sum_{k=n_{1+1}}^{n_2} a_k \omega^{i_k} \mathcal{P}^{j_k} \exp\left(-\omega^{l_k}\right), \tag{7}$$

где *а<sub>к</sub>* — значения коэффициентов реально-газовой энергии Гельмгольца компонентов смесей.

Коэффициенты *a<sub>ij</sub>* и *b<sub>ij</sub>* функции взаимодействия (3) для смесей определены нами на базе пошагового регрессионного анализа с использованием метода составления уравнений состояния, разработанного де Реук и Армстронгом [53]. Значения коэффициентов приведены в таблице 2.

i	j	$a_{ij}$	i	j	$a_{ij}$	i	j	$b_{ij}$	
	R125/R290								
1	3	1,8596926·10 <sup>0</sup>	3	0	$-1,1636872 \cdot 10^{0}$	2	2	-2,0074932·10 <sup>0</sup>	
1	4	$-1,7642643 \cdot 10^{0}$	4	0	2,4552900·10 <sup>-1</sup>	2	5	9,6161457·10 <sup>-1</sup>	
1	5	4,5917296·10 <sup>-1</sup>	7	6	$-1,4788049 \cdot 10^{-5}$	6	1	$-2,3639726 \cdot 10^{-1}$	
2	0	1,3038038·10 <sup>0</sup>	10	0	$-7,0719092 \cdot 10^{-6}$	8	4	$2,1751733 \cdot 10^{-2}$	
R134a/R290									
1	1	5,6995943·10 <sup>-1</sup>	10	0	1,2684675·10 <sup>-5</sup>	2	5	1,0574539·10 <sup>0</sup>	
2	4	$-4,1235367 \cdot 10^{-2}$	10	4	- 6,6566411·10 <sup>-6</sup>	3	5	- 8,5153971·10 <sup>-1</sup>	
3	2	3,7879736.10 - 2			$b_{ij}$	5	4	6,3458213·10 <sup>-1</sup>	
4	0	$-2,6421983 \cdot 10^{-2}$	1	5	- 1,0899883·10 <sup>-1</sup>	6	2	- 3,7135559·10 <sup>-1</sup>	
6	5	3,6541373.10-4	2	1	-4,7613199·10 <sup>-1</sup>				
				ł	R23/R744				
1	3	$6,4129080 \cdot 10^{0}$	2	3	$-2,3768309 \cdot 10^{-1}$	3	3	$-1,9220438 \cdot 10^{0}$	
1	4	$-1,5701010 \cdot 10^{1}$	3	3	9,1249301·10 <sup>-2</sup>	3	4	$2,0121401 \cdot 10^{0}$	
1	5	$1,3543176 \cdot 10^{1}$	8	0	-3,4397685·10 <sup>-4</sup>	8	5	$-1,2187053 \cdot 10^{-2}$	
1	6	$-3,9825469 \cdot 10^{0}$				9	1	$2,5148906 \cdot 10^{-3}$	
				I	R41/R744				
1	0	$-2,5896180 \cdot 10^{-1}$	6	5	-6,3065694.10-4	1	4	$6,5546006 \cdot 10^{1}$	
1	1	$6,5054585 \cdot 10^{-1}$	7	6	6,3453311·10 <sup>-5</sup>	1	5	$-1,8436662 \cdot 10^{1}$	
2	3	$-4,0625435 \cdot 10^{-1}$			$b_{ij}$	2	2	$-3,4274059 \cdot 10^{-1}$	
2	4	$2,0300243 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-1,1196027 \cdot 10^{1}$	2	3	3,6935151.10-1	
5	2	$5,7558472 \cdot 10^{-3}$	1	2	5,1452056·10 <sup>1</sup>	4	5	$-1,4525378 \cdot 10^{-1}$	
6	0	$-6,2664020 \cdot 10^{-4}$	1	3	$-8,7671466 \cdot 10^{1}$				

Таблица 2. Коэффициенты *a<sub>ij</sub>* и *b<sub>ij</sub>* функции взаимодействия (3) для смесей

Продолжение таблицы 2

	продолжение таблицы 2								
i	j	$a_{ij}$	i	j	$a_{ij}$	i	j	$b_{ij}$	
	R170/R744								
1	0	$3,7513010 \cdot 10^{-1}$	8	6	1,7317570·10 <sup>-4</sup>	1	5	$2,5223560 \cdot 10^{-1}$	
1	1	$-6,2318370 \cdot 10^{-1}$	10	1	$1,8418240 \cdot 10^{-5}$	2	3	$1,0756850 \cdot 10^{-1}$	
1	4	9,2779100·10 <sup>-2</sup>	10	5	$-3,5355650 \cdot 10^{-5}$	6	3	$2,2274290 \cdot 10^{-1}$	
2	6	$-2,2611400 \cdot 10^{-2}$			$b_{ij}$	7	2	$-2,0104620 \cdot 10^{-1}$	
5	1	8,0489360·10 <sup>-3</sup>	1	4	$-3,0212310 \cdot 10^{-1}$	8	1	6,7155440·10 <sup>-2</sup>	
	R290/R744								
1	0	1,0794214.10 <sup>-1</sup>	8	0	-4,4609617.10-4	1	1	$-3,1329800 \cdot 10^{-1}$	
4	0	$4,9891144 \cdot 10^{-2}$	8	1	6,8003905·10 <sup>-4</sup>	5	3	-4,3338196·10 <sup>-1</sup>	
5	2	$-9,7331038 \cdot 10^{-3}$	8	5	$-6,8316075 \cdot 10^{-3}$	7	5	$1,0647154 \cdot 10^{-1}$	
5	5	5,5099654.10-2	10	5	$5,9288508 \cdot 10^{-4}$	9	5	$-9,7751743 \cdot 10^{-2}$	

Сравнение с экспериментальными данными показало, что уравнения описывают соответствующие массивы данных для пяти смесей со средними квадратическими отклонениями по плотности δρ<sub>cp</sub> 0,08–0,22 %. Для смеси R290/R744, для которой большинство данных получено в 1945–1951 годах, отклонение δρ<sub>cp</sub> равно 0,39%.

Точность аналитического описания опытных данных для смесей R170/R744 и R290/R744 с помощью двух вариантов уравнения, составленных по методикам [1] и [45], была практически одинаковой. Средние квадратические отклонения опытных данных Мэйджа [25] об изохорной теплоёмкости для смеси R170/R744 от рассчитанных по двум уравнениям равны 1,28 и 1,25 % соответственно.

На рис. 1 при ведены гистограммы смесей R170/R744 и R290/R744, при составлении которых использовалось наибольшее количество экспериментальных данных. Распределение отклонений достаточно близко к нормальному.



Рис. 1. Гистограммы отклонений экспериментальных и опорных значений плотности от рассчитанных по уравнениям состояния для смесей R170/R744 (а) и R290/R744 (б) Уравнения состояния введены в автоматизированную информационную систему по теплофизическим свойствам технически важных веществ, разработанную в ОНМУ. По уравнениям рассчитаны таблицы значений плотности, энтальпии и энтропии для интервалов температур и давлений 240–400 К и 0,1–6 МПа для четырёх смесей и до давлений 35 и 70 МПа для смесей R170/R744 и R290/R744. Уравнения состояния и

таблицы термодинамических свойств могут быть рекомендованы для расчёта холодильных установок. Таблицы свойств смесей R125/R290, R134a/R290, R23/R744 и R41/R744 аттестованы в качестве таблиц стандартных справочных данных [54].

# ЛИТЕРАТУРА

1. Lemmon E. W., Jacobsen R. T. A generalized model for the thermodynamic properties of mixtures // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. No. 3. P. 825–835.

2. Kayukawa Y., Watanabe K.  $P,\rho,T,x$ -measurements for gas-phase pentafluoro-ethane + propane mixtures by the Burnett Method // CD-Rom of Fourteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 25-30, 2000, Boulder, Colorado, USA.

3. Yokoyama C., Takahashi M. Viscosity of gaseous mixtures of HFC-125 + Propane // Paper presented on XVI European conf. on thermophysical properties (2002).

4. Holcomb C.D., Magee J.W., Scott J.L., Outcalt S.L., Haynes W.M. Selected Thermodynamic Properties for Mixtures of R-32 (Difluoromethane), R-125 (Pentafluoroethane), R-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane), R-143a (1,1,1-Trifluoroethane), R-41 (Fluoromethane), R-290 (Propane), and R-744 (Carbon Dioxide) // Nat. Inst. of Stand. and Technology, Boulder, Colorado, USA, 1997.

5. Kim L.H., Kim M.S., Kim Y. Vapor–liquid equilibria for pentafluoroethane + propane and difluoromethane + propane systems over a temperature range from 253,15 to 323,15 K // Fluid Phase Equilib. – 2003. – V. 211. – P. 273-287.

6. Bobbo S., Fedele L., Camporese R., Stryjek R. Hydrogen-bonding of HFCs with dimethyl ether: evaluation by isothermal VLE measurements // Fluid Phase Equilib. – 2002. – V. 199. – P. 153-160.

7. Hou S.-X., Duan Y.-Y. Isothermal vapor–liquid equilibria for the pentafluoro-ethane + propane and pentafluoroethane + 1,1,1,2,3,3-heptafluoro-propane systems//Fluid Phase Equilib. - 2010. - V. 211. - P. 121-126.

8. Naganuma S., Mizote A., Watanabe K. Measurements of *PVTx* and Saturation Properties for the Binary 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Propane System. Paper presented at the Fourteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 25-30, 2000, Boulder, Colorado, USA.

9. Kleiber M. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Refrigerant Mixtures Containing Propylene or R134a // Fluid Phase Equilib. – 1994. – V. 92. – P. 149-194.

10. Lim J.S., Park J.-Y., Kang J.W., Lee B.-G. Measurement of vapor liquid equilibria for the binary systems of propane +1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures // Fluid Phase Equilib. – 2006. – V. 243. – P. 57-63.

11. Dong X., Gong M., Liu J., Wu J. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium for the binary {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) + propane (R290)} and {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) + isobutane (R600a)} systems//J. Chem. Thermodyn. – 2010. – V. 42. – P. 1152-1157.

12. Stryjek R., Bobbo S., Camporese R. Isothermal vapor-liquid equilibria for 1,1,1,2-tetrafluoroethane + propane and propane + 1,1,1-trifluoroethane at 283,18 K // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – V. 43. – P. 241-244.

13. Nicola G.Di, Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. Isochoric measurements of the R23+CO<sub>2</sub> binary system // Fluid Phase Equilib. – 2003. – V. 210. – P. 33-43.

14. Nicola G. Di, Giuliani G., Polonara F., Stryjek R.  $CO_2+R23$  binary system: virial coefficients derived from Burnett measurements // Int. J. Thermophysics. -2003 - V. 24. - No. 3. - P. 651-665.

15. Roth H., Peters-Gerth P., Lucas K. Experimental vapor–liquid equilibria in the systems R22–R23, R22–CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>–R22, R23–CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>–R23 and their correlation by equations of state // Fluid Phase Equilib. – 1992. – V. 73. – P. 147-166.

16. D'Amore A., Nicola G.Di, Polonara F., Stryjek R. Virial coefficients from Burnett measurements for the carbon dioxide + fluoromethane system // J. Chem. Eng. Data. -2003. -V. 24. -No. 3. -P. 651-665.

17. Nicola G.Di, Polonara F., Ricci R., Stryjek R. PVTx measurements for the R116 + CO<sub>2</sub> and R41 + CO<sub>2</sub> systems. New isochoric apparatus // J. Chem. Eng. Data. - 2005. - V. 50. - P. 312-318.

18. Reamer H.H., Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon system – volumetric behavior at ethane-carbon dioxide system // Industrial and engineering chemistry. – 1945 – Vol. 37. – No. 7. – P. 688–691.

19. Lemming W. Experimentalle bestimmung akustischer und thermischer virial koeffizienten von arbeitsstoffen der energietechnik // Fortschr.-Ber. VDI. – 1989. – No. 32.

20. Sherman G.J., Magee J.W., Ely J.F. PVT relationships in a carbon dioxide-rich mixture with ethane // International Journal of Thermophysics, – 1989. –Vol. 10. – No. 1. – P. 47–59.

21. McElroy P.J., Dowd M.K., Battino R. Compression-factor measurements on ethane and (ethane + carbon dioxide) using a direct method // J. Chem. Thermodynamics. – 1990. – Vol. 22. – No 5. – P. 505–512.

22. Jaeschke M., Humphreys A.E. The GERG databank of high accuracy compressibility factor measurements // GERG technical monograph 4. – Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure: Dusseldorf, Germany. – 1990.

23. Weber L.A. Measurements of the Virial Coefficients and Equation of State of the Carbon Dioxide + Ethane System in the Supercritical Region // International Journal of Thermophysics. – 1992. – Vol. 13. – No. 6. – P. 1011–1032.

24. Duarte-Garza H., Hwang C.-A., Kidd M.W., Lau W.W.R., Moeller D., Eubank P.T., Holste, J.C., Hall K.R., Gamman B.E., Marsh K.N. Thermodynamic Properties of  $CO_2+C_2H_6$  // Mixtures GPA Research Report – 1995. – No. 139. – 47 p.

25. Magee J.W. Molar Heat Capacity at Constant Volume for [xCO2 + (1 - x)C2H6] from 220 to 340 K at Pressures to 35 MPa // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – Vol. 40. – No 2. – P. 438–442.

26. Lau W.W.R., Hwang C.-A., Holste J.C., Hall K.R., Gammon B.E., Marsh A.K.N. Densities of carbon dioxide+ethane mixtures from 240 K to 450 K at pressures up to 35 MPa // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – Vol. 42. – No 5. – P. 900–902.

27. Duarte-Garza H.A., Magee J.W. Isochoric p-rho-T measurements on  $\{(x)CO2+(1-x)C2H6, X\sim0.25, 0.49, 0.74\}$  from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa // J. Chem. Eng. Data. – 2001. – Vol. 46. – No 5. – P. 1095–1100.

28. Fredenslund A., Mollerup J. Measurement and prediction of equilibrium ratios for the  $C_2H_6+CO_2$  system // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases – 1974. – P. 1653–1660.

29. Nagahama K., Konishi H. Binary Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperature // J. of chemical engineering of Japan. –1974. –Vol. 7.– No 5. – P. 323–328.

30. Davalos J., Anderson W.R., Phelps R.E., Kidnay A.J. Liquid-vapor equilibria at 250.00k for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. – 1976. – Vol. 21. –No 1. – P. 81–84.

31. Kazunari Ohgaki and Takashi Katayama Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures // Fluid Phase Equilibria. -1977. - Vol. 1. - No 1. - P. 27-32.

32. Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system" Fluid Phase Equilibria. – 1988. – Vol. 40. – No 1-2. – P. 169–184.

33. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane–carbon dioxide system // Ind. Eng. Chem. – 1951. – Vol. 43. – P. 2515.

34. Galicia-Luna L. A., Richon D., Renon H. New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide–methanol–propane system // J. Chem. Eng. Data. – 1994. – Vol. 39. – P. 424.

35. J. de la Cruz de Dios, Bouchot C., Galicia Luna L. A. New p- $\rho$ -T measurements up to 70 MPa for the system CO2 + propane between 298 and 343 K at near critical compositions // Fluid Phase Equilib. – 2003. –Vol. 210. – P. 175.

36. Niesen V. G., Rainwater J. C. Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K // J. Chem. Thermodyn. – 1990. – Vol. 22, P. 777.

37. Poettmann F., Katz D. Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems // Ind. Eng. Chem. – 1945. – Vol. 37, P. 847–853.

38. Akers W. W., Kelley R. E., Lipscomb T. G. Low-temperature phase equilibria. Carbon dioxide–propane system // Ind. Eng. Chem. – 1954. – Vol. 46, P. 2535.

39. Nagahama K., Konishi H., Hoshino D., Hirata M. Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide–light hydrocarbons at low temperatures // J. Chem. Eng. Jap. – 1974. – Vol. 7, P. 323. 40. Hamam E. M., Lu B. C.-Y. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary system propane– carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. – 1976. – Vol. 21. – P. 200.

41. Acosta J. C., Hevla E., Leipziger S. Dew and bubble point measurements for carbon dioxide–propane mixtures // J. Chem. Eng. Data. – 1984. – Vol. 29. – P. 304.

42. Webster L. A., Kidnay A. J. Vapor-liquid equilibria for the methane–propane–carbon dioxide systems at 230 K and 270 K // J. Chem. Eng. Data. – 2001. – Vol. 46. – P. 759.

43. Kim J. H., Kim M. S. Vapor–liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K // Fluid Phase Equilib. – 2005. – Vol. 238. – P. 13.

44. Higashi Y., Tanaka K., Akasaka R., Kayukawa Y., Fujii K. Measurements of the Vapor–Liquid Equilibrium for the  $CO_2$  + R290 Mixture // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. – 54. – P. 1029.

45. Недоступ В.И., Недоступ О.В. Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С.1392–1395.

46. Вассерман О.А., Фомінський Д.В. Термодинамічні властивості альтерна-тивних холодоагентів R32 і R125. Одеса: Вид. ОНМУ. – 2002.– 256 с.

47. Tillner-Roth R., Baehr H.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1994. – V. 23. – P. 657.

48. Термодинамические свойства пропана/ В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, В.А. Цымарный. М.: Изд. стандартов, 1989. – 268 с.

49. A fundamental equation for trifluoromethane (R23)/ S.G. Penoncello, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, Z. Shan // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2003. – V. 32. – No. 4. – P. 1473-1499.

50. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – V. 51.– No. 4. – P. 785-850.

51. Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids // Int. J. Thermophys. -2003. - V. 24. - No. 1. - P. 111-162.

52. Friend D. G., Ingham H, Ely J.F. Thermophysical properties of ethane // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1991. – Vol. 20. – No. 2. – P. 275-347.

53. Reuck K. M., Armstrong B. A method of correlation using a search procedure, based on a step-wise least-squares technique, and its application to an equation of state for propylene // Cryogenics – 1979. – Vol. 19. – No 9. – P. 505 - 512.

54. Суміші озонобезпечних та природних холодоагентів R125/ R290, R134a/R290, R23/R744 і R41/R744. Рівняння стану і таблиці термодинамічних властивостей

(СДД 12–2010). Держспоживстандарт України, Київ, 2012. 93 с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ ОБРАЗЦОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

# А.Н. Попович, В.В. Гончаров

ИХТ ВНУ им. В. Даля (г. Рубежное)

#### gonch\_vit@rambler.ru

## 1 Введение

Для проведения большинства химико-технологических процессов необходимо строго придерживаться определенных тепловых и гидравлических режимов работы оборудования. В частности, в каталитических процессах большое значение имеет температура в реакционной зоне, т.к. от этого зависит эффективность процесса. Поскольку на кафедре общей физики и технической механики Института химических технологий Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля проводятся исследования, цель которых получить оптимальный катализатор глубокого окисления углеводородов, то решено было сконструировать каталитическую горелку на базе лабораторной электроплитки и исследовать изменение температуры воздуха проходящего через металлический образец, имеющий форму гофрированной фольги, уложенной в каналы вместо электроспирали.

# 2 Методика проведения исследований

С целью улучшения механических и теплофизических характеристик образцы подвергались воздействию ионов алюминия и азота в установке ионной имплантации (рисунок 1). Доза легирования составляла  $5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.



Рисунок 1 Установка ионной имплантации

Исследования теплофизических величин проводились следующим образом. Металлический образец (рисунок 2) нагревался электрическим током, контролируемым со щита. Воздух нагнетался вентилятором через газовый счетчик ГСБ-400 (барабанный счетчик) в нагреватель, состоящий из керамического основания (плитки), образца, уложенного в каналы основания и стального стакана, изолирующего рабочую зону от окружающей среды. Для доступа воздуха в зону нагрева в каналах основания были просверлены отверстия диаметром 3 мм с долей сечения 30%. Температура поверхности образца и воздуха измерялась с помощью термопар.

Для получения эксперементальных данных в качестве металлического образца использовались обработанные и необработанные полосы высоколегированой стали, которые укладывалась в каналы подготовленной керамической плитки таким образом, чтобы получились пропускные каналы.



керамическая плитка; 2 – исследуемый образец; 3 – металлический стакан;
 термопара для определения температуры металического образца; 5 – термопара для определения температуры воздуха вблизи образца; 6 - газовый счетчик; 7 – вентилятор; 8 – щит для контроля параметров электрического тока

Рисунок 2 Схема установки для определения коэффициента теплоотдачи

На основе экспериментальных данных и справочных величин с помощью расчетных формул были определены критерии Рейнольдса, критерии Нуссельта и средние коэффициенты теплоотдачи.

#### 3 Результаты и обсуждение

Исследования показали, что имплантация ионов азота и алюминия в нержавеющую сталь (12X18H10T) приводит к увеличению среднего коэффициента теплоотдачи от образца к воздуху на 10-15 % в диапазоне мощностей 50-170 Вт (рисунок 3). К тому же образцы, пропитанные палладием после ионной имплантации, также обладают более высокими значениями коэффициентов теплоотдачи, чем необработанный носитель.



Рисунок 3 Зависимость среднего коэффициента теплоотдачи α от мощности нагрева образца: ◆ – необработанная сталь; ■ – имплантат с ионами алюминия и азота; ▲ – имплантат с ионами алюминия и азота и пропитанный палладием

Данный эффект наблюдается как в условиях свободной конвекции, так и при расходе воздуха (600–1250 л/час) и вполне объясним если обратить внимание на зависимости температуры поверхности образца от мощности нагрева в указанном диапазоне (рисунок 4).



Рисунок 4 Зависимость температуры поверхности образца от мощности его нагрева: • – необработанная сталь; • – имплантат с ионами алюминия и азота; • - имплантат с ионами алюминия и азота и пропитанный палладием

Из графиков следует, что композиты, полученные с помощью ионной имплантации, имеют температуру поверхности выше чем необработанная фольга в диапазоне 200-450°C, что является их неоспоримым достоинством в плане применения в качестве нагревателей и носителей для катализаторов.

## 4 Выводы

Полученные результаты позволяют рекомендовать композиты, полученные с помощью ионной имплантации, не только в качестве нагревательных элементов, но и в качестве нейтрализаторов выхлопных газов. К тому же, малый расход легирующей примеси при имплантации позволяет снизить себестоимость каталитической системы в целом.

# СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РТУТИ

Б.Б. Алчагиров<sup>1</sup>, Д.Х. Альбердиева<sup>1</sup>, Л.Р. Фокин<sup>2</sup>, В.Г. Горчханов<sup>1</sup>

1 - Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

2 - Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

# alchg@kbsu.ru

## Введение

Исследования поверхностного натяжения (ПН) ртути и ее амальгам остаются весьма актуальными, так как они обладают рядом уникальных физико-химических свойств, представляющие не только теоретический, но и большой практический интерес, являясь незаменимыми материалами для решения многих практических задач [1-2]. Данные по ПН ртути широко используются при проектировании и анализе работы парогенераторов и конденсаторов бинарных энергетических установок, работающих при температуре > 500 С на ртути, а в нижней части цикла - на воде. Кроме того, данные по ПН ртути необходимы при анализе смачиваемости ртутью различных конструкционных материалов [3,4].

В настоящее время вновь расширяется применение ртути и ее амальгам в производстве люминесцентных ламп для регулирования давления ртутного пара в разряде, в частности, амальгам индия [5].

## Состояние проблемы

Анализ величин ПН ртути на границе с собственным паром (т.е. в вакууме) показывает, что они лежат в широком интервале значений - от 400 мН/м до 515 мН/м [6-8]. К сожалению, во многих работах, посвященных исследованиям ПН ртути, отсутствуют достаточные сведения об элементных составах примесей в исследованных образцах, а измерения ПН осуществлялись в условиях невысокого вакуума, часто с использованием несовершенных методик, приборов и устройств, а также образцов невысокой чистоты и т.д. Так как ПН, работа выхода электрона (РВЭ) и ряд других физико-химических характеристик металлов существенно зависят от степени чистоты исследуемых образцов, особенно когда они находятся в высокоактивном жидком состоянии и весьма чувствительны к малейшим примесям и загрязнениям в них [6-8], то понятно, что на ранних этапах изучения ПН на температурных  $\sigma(T)$  и концентрационных  $\sigma(x)$  зависимостях ПН ртути и ее амальгам часто обнаруживались особенности в виде экстремумов и (или) перегибов, в том числе и положительные значения температурных коэффициентов ПН *d*σ/*dT*, рис. 1-3.

На рис. 1 графически представлены экспериментальные данные о температурной зависимости ПН ртути  $\sigma(T)$ , полученные в работе Т. Хогнесса [9] методом максимального давления в газовом пузырьке. Они описываются многочленом второй степени

 $\sigma = 467 - 0.043 \ (t + 39) - 0.000386 \ (t + 39)^2.$ 

На рис. 2 представлены экспериментальные данные температурной зависимости ПН ртути А. М. Диденко и Н. Л. Покровского [10]. Они были получены методом максимального давления в капле с использованием разработанного Б.П. Берингом и Н.

Л. Покровским «электромагнитным» прибором [11]. Оказалось, что полученная зависимость  $\sigma(T)$  проходит через максимум, т.е. температурный коэффициент ПН  $d\sigma/dT$  резко меняет знак с положительного на отрицательный при температуре около 373 К.





• и о – экспериментальные точки, полученные при использовании двух разных капилляров с радиусами 0,02127 мм и 0,01814 мм соответственно

Трудности интерпретации полученных данных  $\sigma(T)$  чистой ртути стали поводом для дальнейшего усовершенствования «электромагнитного» прибора. В сконструированном Б. Берингом приборе [12] давление в капле ртути создавалось не водородом или инертными газами, малейшие примеси кислорода и других активных компонентов в которых могли



Рис. 2. Экспериментальные данные температурной зависимости поверхностного натяжения ртути, полученные А. М. Диденко и Н. Л. Покровским [10]

исказить получаемые результаты, а весом столба самой исследуемой ртути, изменение высоты которого (а следовательно, и давления в капле) осуществлялось с помощью системы железных поплавков и соленоидов. Заметим, что это нововведение впервые позволило определять  $\sigma(x, T)$  жидкометаллических растворов в отпаянных от вакуумных установок измерительных ячейках, т.е. в условиях статического вакуума, когда в наиболее полной мере можно реализовать условие термодинамического равновесия исследуемой поверхности образца со своим насыщенным паром [13]. Конструктивные изменения, внесенные П. Пугачевичем [14] в электромагнитный прибор А. Диденко и Н. Покровского, устранили ряд недостатков, но, как оказалось, не полностью, о чем свидетельствуют данные о температурной зависимости ПН ртути, полученные в [14] и графически представленные на рис. 3.



Рис. 3. Экспериментальные данные температурной зависимости поверхностного натяжения ртути, полученные П. П. Пугачевичем с использованием усовершенствованного им [14] электромагнитного прибора

Недостатки электромагнитных приборов заключались в наличии в них соленоида и железных поплавков: магнитное поле соленоида оказывало влияние на измеряемую величину ПН. Не исключалось также и недостаточное термостатирование, т.е. наличие температурных градиентов вдоль громоздкого прибора, высота которого достигала около полуметра. Устранив их в новой конструкции прибора, получившего название гравитационного, П. Пугачевичу удалось значительно расширить возможности прибора, ставший с тех пор пригодным для изучения не только температурных, но и концентрационных зависимостей  $\sigma(T, x)$  амальгам и других многокомпонентных металлических растворов. В частности, как видно на рис. 4, только данные  $\sigma(x)$  П. Пугачевичевой [15], полученные с использованием нового, миниатюрного по своим размерам, прибора, были подтверждены современными исследованиями  $\sigma(x, T)$  амальгамной системы Hg-K, кривая 5 на рис. 4. Отметим только, что все-таки абсолютное значение ПН ртути при этом оказалось существенно заниженным.



Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения амальгам калия при 20 – 22°С по данным: 1 – Шмидта [16], 2 – В. К. Семенченко, Б. П. Беринга и Н. Л. Покровского [17], 3 – Конвера [18], 4 – П. П. Пугачевича и О. А. Тимофеевичевой [15]

Таким образом, из вышеизложенного следует, что надежные и высокоточные исследования ПН жидких металлов, в том числе и ртути, стали возможны лишь за последние 30-40 лет благодаря разработке и совершенствованию новых приборов и устройств для получения прецизионных данных о ПН и плотности, а также, как будет показано далее, появлению сверхвысоковакуумных откачных установок и электронноспектроскопических методов контроля исследуемых поверхностей, возможности работать с хорошо сертифицированными металлами особой чистоты и т.д. [19-24]. Для удобства рассмотрения и обсуждения основных сведений и данных о температурной зависимости ПН ртути, имеющихся в литературе и собственных результатов исследований авторов, они представлены в сводной таблице 1. В табл. 1 методы определения ПН для краткости обозначены так: МДК – максимальное давление в капле; МДГП - метод максимального давления в газовом пузырьке; БК и ЛК – методы большой или лежащей капли; МПК - метод плоской лежащей капли; НК метод – неподвижной капли; ВК – метод висящей капли; ВК – метод веса капель.

Рассмотрение содержания таблицы 1 начнем с проблемы влияния степени чистоты ртути на величину ПН.

Таблица 1. ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РТУТИ

Автор (ы), год	Метод	Температурная	Интервал	
публикации,	опред.	зависимость ПН ртути (мН/м),	температур	Примечания
литературный	ПН	температурный коэффициент ПН	1 51	1
источник		(MH/M·K)		
Binne 1933. [25]		469	20 °C	
	МДК	$d\sigma/dT = 0,205$	(-38) –	
			(+50), °C	
Hogness T.R. 1921,		$\sigma(T) = 467 - 0.043 (t + 39) - 0.000 (t + 39) - 0.000 (t + 30) (t$	0-350 °C	Среда и контактирующие с расплавом
[9]	МДК	$3,86 \cdot 10^{-4} (t+39)^2$		материалы: H <sub>2</sub> , стекло (пирекс), кварцевый
				капилляр.
<b>Bircumshow L.L.</b>	МДК	480	20 °C	
1928, [26]				
Cook S. G. 1929, [8]	По	$515 \pm 7$	31 °C	
	форме			
	капли			
Birgcumshow L.L.,	МДГП	492	- 37	Одна из нескольких работ, в которой ПН
1935. [27]		496	- 34	ртути изучена в области отрицательных
		492	- 30	температур.
		488	- 20	
		487	- 10	
		484	0	
		483	10	
		480	20	
		410		Измерение ПН ртути в вакууме:
	МДК,	450		Измерение ПН ртути на воздухе;
Беринг Б.П.,	МДГП	465		Измерение ПН ртути методом
Покровский Н.Л.				максимального давления в газовом (водород)
1936, [11]				пузырьке.
				Размеры использованных капилляров
				составляли от 0,25 до 0,35 мм, измеренные с
--------------------	-----	-------------------------------	-----------------------------------	--
				относительной погрешностью 1%.
Семенченко В. К.,				Ртуть от Гослабораторснабжения. Через
Беринг Б.П.,	МДК	410	18-20 °C	предварительно очищенную от механических
Покровский Н.Л.				загрязнений ртуть, находившуюся под слоем
1936, [7]				5-10% HNO <sub>3</sub> , пропускалась струя воздуха.
				Затем ртуть промывалась 5% -ным раствором
				щелочи и подвергалась многократному
				промыванию дистиллированной водой, после
				чего дважды перегонялась под вакуумом.
Диденко А.М.,		455	20	Использован разработанный авторами новый
Покровский Н.Л.		459	24 – 290°C	электромагнитный прибор, с помощью
1941, [10]				которого получено устойчивое значение ПН
				ртути (455 мН/м) при 20 <sup>0</sup> С.
Пугачевич П.П.			24 – 353 °C	Измерения ПН производились в условиях
1947. [14]	МДК	$\sigma(T) = 461.8 - 0.189 t$		статического вакуума 10-3 Па (до введения в
				прибор ртути), т.е. на границе поверхности
				ртути с собственным насыщенным паром;
				Давление в капле создавалось системой
				соленоидов и железных поплавков.
Пугачевич П.П.		468	22 °C	
ЖФХ 1951. [28]				
M. Kemball 1946	-	484,2	25 °C	Измерения ПН проводились в вакууме.
[29]				
J. Law 1951, [30],	SD	495	25 °C	
Карпачев С.В.,	МПК		$16,5 \pm 0,05$	ПН измерено в вакууме методом плоской
Смирнов М.В.,		484,3±1,5 мН/м	чС	лежащей капли (MIIK), в котором
Волченкова З.С.				определение ПН сводится только к
1953. [31]		101		измерению максимального радиуса капли и
		491	$ -25 \pm 0.05  ^{\circ}\text{C}$	высоты капли над максимальным диаметром;

				В [31] ПН ртути измерено также в
				зависимости от упругости паров воды при
				температурах –25; 2; 16,5 и 30 °С. Для <i>d</i> σ/ <i>dT</i>
				получено значение -0,30 мН/м К. ПН ртути в
				парах воды упругостью 3.10-4 Па при
				температуре
				-25 ± 0,05 °C составило 491 мН/м.
		$484,4 \pm 0,08$	25 °C	Перед измерениями измерительная ячейка
Беринг Б.П.,	МДК			прогревалась в вакууме 10-4 Па при
Иойлева К.А. 1953		$d\sigma/dT = 485.8 - 0.21 t$	15 – 96 °C	температуре 200 °С до заправки ее ртутью. В
[32]				интервале измерений (15 – 96 °C) ПН ртути
				зависит от температуры по линейному
				закону.
Ziesing G. M. 1953.	БК	485	20 °C	Измерения ПН при заземленных и
[33]		$d\sigma/dT$ = -0,20		незаземленных больших лежащих каплях
				ртути. В последнем случае наблюдалось
				уменьшение абсолютных значений ПН ртути
				Ha 8 MH/M.
Кузнецов В.А.,	МДК	484,2	20 °C	Гравитационный прибор П.П. Пугачевича;
Ашпур В.В.,				Ртуть, очищенная двойной вакуумной
Порошина Г.С.		$d\sigma/dT = -0,236$	20 <sup>-</sup> 350 °C.	перегонкой; Измерение IIН производилось в
1955. [34]				вакууме 10 <sup>-3</sup> Па при температурах 20 °C, 100
				°, 200°, 300° и 350°С.
Корольков А.М.	МДК	$\sigma = 500 \pm 15$	-	Среда и контактирующие с расплавом
1956. [35]				материалы: LiCl – KCl, кварц. Погрешность
				определения IIH – 2,5 %.
Metzger G. 1959	МДК	$\sigma = 470 \pm 15$	-	Среда и контактирующие с расплавом
[36]				материалы: воздух, кварц.
Пугачевич П.П.	МДК	462,2	22 °C	Измерения IIН проводились в
1959 [37]		$d\sigma/dT = -0,218$		комбинированном приборе в условиях
				высокого вакуума. Погрешность измерения

				ПН составила ± 2.	
Nicholac M.E.,	МБК			Вакуум, высокоочищенная ртуть.	
Joyner P.A., Tessem		484	25 °C		
1961 [38] Verse Lee 10(2		II		05	
Yung Lee. 1905.		нелинейная температурная		Оонаружена нелинеиная температурная	
		натяжения.		зависимость поверхностного натяжения.	
Лазарев В. Б.,	МДК	440	220°C	Измерения ПН выполнены в вакууме 10-6 Па	
Малов Ю. И.,				(до введения ртути в измерительную ячейку)	
Шарпатая Г. А. 1968 [40]					
White D.W 1968, [41]		485 ± 1,2	25 °C		
Мелик-Гайказян	МВК	$484 \pm 1,3$	25 °C	Среднеквадратичная ошибка отдельного	
В.И., Ворончихина				измерения составила 1,3 мН/м; ПН ртути	
В.В., Захарова Э.А.				определена по форме висящей капли в	
1908. [42]				вакууме, создаваемым ртутным диффузионным насосом.	
Smith T. 1968. [43]	ВК	481	23 °C		
	DP	$d\sigma/dT = -0,23$			
Lee Y. 1968 [44]	MBR	465	20 °C		
		426	200 °C		
	MBR	$d\sigma/dT = -0, 26$	20 - 200		
Schwaneke A. E.,	MBP	483			
Falke W. L., Miller		$d\sigma/dT = -0,23$	20 °C °C		
V. R. 1970. [45]			<b>•••</b> ••		
Лазарев В. Б.,	МДК	440	220°C	Измерения IIН выполнены в вакууме 10 <sup>-0</sup> IIа.	
Малов Ю. И.,					
шарпатая Г. А. 1970 [46]					

Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. 1971 [47]		-		Из- за большого разброса экспериментальных данных о ПН ртути, накопленных в 1970 году, авторы не указали рекомендуемое значение
Lang G. 1973. [48]	МДГП	$\sigma = 480$	21,5 °C	Степень чистоты Hg - 99.99% основного элемента. Среда и контактирующие с расплавом материалы: очищенный Ar, SiO.
Ибрагимов Х. И., Азиев С. Л., Боос В. Г.,. Леонова Л. Г. 1975. [49]	МДК	439,8	150 °C	Значения плотностей, необходимых для расчета σ по формуле Кантора, были определены авторами пикнометрическим способом.
Ибрагимов Х.И., Нальгиев А.Г., Сагов Б.Б. 1975. [50].	МДК	$\sigma = 465$	25 °C	Степень чистоты исследуемого материала: Р - ОД. Среда и контактирующие с расплавом материалы: молибденовое стекло.
Нальгиев А.Г., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. 1975. [51]	МДК	$\sigma = 476, 2 - 0, 15 (t^{\circ} + 39^{\circ}) - 0,0002 (t^{\circ} + 39^{\circ})^{2}$	25 °C – 350 °C	Ртуть марки РОД. ПН измерено в приборе по гравитационной методике П.П. Пугачевича.
Нальгиев А. Г-М. 1975. [52]	МДК	$\sigma = 478 - 1,15(t + 38,9^{\circ}C) - 2 \ 10^{-4}(t + 38,9^{\circ}C)$ $\sigma = 478$	500 °C	Погрешность измерения σ составляет 0,5 %. Ртуть высокой чистоты. Среда и контактирующие с расплавом материалы: стекло.
Wagner H., Macherauch E. 1975. [53]		$\sigma = 455 \pm 10$	20 °C	Среда и контактирующие с расплавом материалы: Ar, стекло.

Ибрагимов Х. И., Саввин В. С. 1976. [54] Алчагиров Б. Б.,	МДК МБК	$\sigma(T) = 497 - 0,281 (T - Тпл)$ $\sigma(T) = 454 - 0.226 (t - 100 °C)$	20 – 500 °C 25 – 200 °C	Использована ртуть марки РОД. Среда и контактирующие с расплавом материалы: вакуум, молибденовое стекло. Вакуум в измерительной ячейке 10 <sup>-6</sup> Па (до
Карашаев А. А., Коков М. Б. и др. 1976. [55]		485,2	-38 °C	введения ртути). Экстраполяция зависимости σ(Т) к температуре - 38 °С.
Азиев С.Л,. Ибрагимов Х. И. 1977. [56].	МДК	465,6 $d\sigma/dT = -0,246$	25 °C 25-300°C	Погрешность определения ПН 0,2 %. Ртуть высокой чистоты подверженная дополнительной химической очистке с последующей вакуумной перегонкой и дегазацией.
Ибрагимов Х.И. 1979. [57]	МДК	$\sigma(t) = (476,3 \pm 2,0) - (0,18 \pm 0,03) t - (1,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4} t^{2}$ $\sigma(t) = (478,8 \pm 0,7) - (0,16 \pm 0,01) t - (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} t^{2}$ $\sigma(t) = (479,3 \pm 1,6) - (0,16 \pm 0,02) t - (2,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-4} t^{2}$ $\sigma(t) = (469,1 \pm 0,01) - 1,2 \cdot 10^{-3} t - 1,6 \cdot 10^{-6} t^{2}$ $\sigma(t) = (478 \pm 2,3) - (0,15 \pm 0,34) t - (0,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} t^{2}$ $\sigma(t) = (475 \pm 2) - (0,18 \pm 0,02) t - (1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} t^{2}$	20 °C 22 °C 22 °C 21 °C 20 °C 450 °C	Ртуть чистотой Р-2 заводской очистки (нелетучие примеси 0,01 %); Ртуть чистотой Р-1 заводской очистки (нелетучие примеси 0,001 %); Ртуть чистотой Р-0Д (нелетучие примеси 0,001 %), далее очищенная химически; Ртуть, очищенная химически с последующей вакуумной дистилляцией Ртуть, очищенная химически и методом Хюлетта. Температурная зависимость ПН ртути с учетом плотности паров ртути (0,015 кг/м <sup>3</sup> при 450 °C)
Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. 1980. [58]	МДК	$\sigma(t) = (475 \pm 2) - (0.18 \pm 0.02)t - (1.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} t^2$	20-480 °C	Измерения в вакууме; стеклянная аппаратура. Ртуть марки Р-ОД.

	МПИ		202 16	
Ogucni, Yukio, Itami Tashia	мдк	$482 \pm 5$ MH/M	293 K	Стеклянная измерительная ячеика. Ртуть с
Shimoji Mitsuo		$d\sigma/dT = 0.154$	433 K	одержанием 99 998 % основного элемента
1981 [59]		40/41 0,101	155 K	лополнительно подвергнутая двойной
				вакуумной дистилляции. Погрешность
				измерения ±1 %.
Perry G. H., Roberts	516	487,6 + 1,1	15 °C	
N.K.	БК	$485,3 \pm 1,1$	25 °C	
1982. [60]		$\sigma(t) = 490, 75 - 0.2155 t$		
Алчагиров Б.Б.,	БК			Опыты проводились с поверхностями ртути,
Калажоков		490 мН/м	25 °C	получаемые в условиях сверхвысокого
Х.Х., Куршев О.И.,				статического вакуума 10-7 Па (до введения в
Хоконов Х.Б. 1988.				прибор Hg).
[61]				
Попель С.И. 1994				автора [66]:
[66]		480		- по vp. (1.37) из [66]:
		$d\sigma/dT = -0.25$		- по ур. (1.38) из [66];
		460		- 460 мН/м - по ур (1.40) из [66].
	БК	475	20 – 200 °C	Использованы образцы ртути повышенной
Алчагиров Б. Б.,				чистоты.
Горчханов В. Г.,				
иорагимов Л. И. 2001 [62]				
2001 [02]				

Ирагимов Х. И., Караева С. З., Паскачева Б. Х. 2004, [63].	МДК	473	20 °C	Изучены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности расплавов Hg-Bi.
Ибрагимов Х.И. 1979. [57]	Рек.	$\sigma(t) = (475 \pm 2) - (0,18 \pm 0,02) t - (1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} t^2$	20 – 408 °C	Температурная зависимость ПН ртути с учетом плотности паров ртути (0,015 кг/м <sup>3</sup> при 450 °С), измеренная методом максимального давления в капле.
Ниженко В.И., Флока Л.И. 1981. [64]	Рек.	$497$ $d\sigma/dT = -0,281$	Т <sub>пл</sub> – 723 К	Ртуть марки Р-ОД; Среда и контактирующие с расплавом материалы: вакуум, молибденовое стекло. Погрешность измерения ПН ~ 0,5%. Рекомендуемые величины $\sigma$ и $d\sigma/dT$ даны исходя из характеристик использованных образцов и условий измерений ПН.
Keene J., 1993 [65]	Рек.	$498 \\ \sigma(t) = 498 - 0,215(t + 38)$	-38 <sup>0</sup> C	Усредненное по пяти самым высоким значениям ПН ртути из имевшихся к 1993 году о ПН ртути.
Попель С.И. 1994. [66]	Рек.	$484$ $d\sigma/dT = -0,212$		
Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. 2001 [67]	Рек.	$497$ $d\sigma/dT = -0,28$		

# 1.2. Влияние степени чистоты ртути на ее поверхностное натяжение

В работе [68], посвященной изучению влияния степени чистоты ртути на величину ПН этого элемента, измерения проводились в интервале температур от 293 до 573 К методами лежащей капли (только для одного образца сверхчистой ртути марки «P-10-6», ТУ 48-14-24-78) и максимального давления в капле (для всех остальных образцов, табл. 2). Использовался цельнопаянный «гравитационный» прибор П. Пугачевича, изготовленного из молибденового стекла C-52. Погрешность измерений ПН при 95% доверительной вероятности составила 0,5%. Полученные результаты представлены в таблице 2.

No	Степень чистоты ртути различных марок	Т, К	ПH,
образца			мН/м
1	Марка Р-2, 99,990%	293	465,52
2	Марка Р-1, 99,999%	295	468,57
3	Марка Р-ОД, 99,9996%	295	468,10
4	Ртуть, очищенная химически	294	471,89
5	Ртуть, очищенная химически и далее - методом	294	461,03
	Хюлетта		
6	Ртуть, очищенная химически методом Хюлетта и	293	474,52
	далее подвергнутая вакуумной дистилляции		
7	Сверхчистая ртуть марки «Р-10-6»	293	473,0

Таблица 2. Зависимость поверхностного натяжения ртути от степени ее чистоты [68]

Из таб. 2 следует, что ПН ртути зависит от степени чистоты ртути. Например, сравнение ПН наиболее загрязненной примесями ртути марки Р-2, (примеси составляют 0,01%) с ПН сверхчистой ртути (марка «P-10-6», примеси – 1·10<sup>-6</sup>%), показывает, что разница этих величин составляет 7,5 мН/м. Это же относится и к образцу ртути №6, очищенной последовательно тремя способами: здесь отличие величины ПН ртути от ПН образца №1 (P-2) составило 9 мН/м. Отметим только, что единственным значением ПН ртути, выпадающим из полученного ряда, стало ПН образца ртути №5, очищенной химически и, далее, методом Хюлетта [69]. Данное исключение [68] объясняют несовершенством использованной авторы ими конструкции прибора для очистки ртути методом Хюлетта. Необходимо отметить, что данные по оценке влияния степени чистоты образцов ртути на величину ПН этого элемента по порядку величины согласуются с результатами подобной оценки влияния степени чистоты жидкого олова на величину его ПН [70].

Х. Ибрагимов и сотр. [71] также решали задачу определения характера зависимости величины ПН ртути и амальгамы индия (Нg марки РОД + 85 вес.% In) от степени чистоты компонентов. Для приготовления амальгам ими были использованы образцы индия четырех марок: Ин-2, Ин-1, Ин-0, Ин-00, степень чистоты которых возрастает от Ин-2 (99,99% In) к Ин-00 с содержанием более 99,9999% In.

Результаты измерений ПН методом максимального давления в капле показали, что политермы  $\sigma(T)$  ртути и амальгам описываются уравнениями прямых с отрицательными температурными коэффициентами. Для амальгам индия марок Ин-I, Ин-0 и Ин-00 температурные коэффициенты  $d\sigma/dT$  имеют одинаковые знаки и несколько меньше по абсолютной величине, чем для индия марки Ин-2, а изотерма ПН слабо понижается при увеличении содержания ртути в амальгамах, - вплоть до содержания 65 вес.% Нд в In. Авторы [71] пришли к заключению, что ПН амальгамы индия (в пределах погрешности эксперимента, составляющей 0,5%) практически не зависит от степени чистоты индия.

Отметим здесь, что в работе [70] при изучении  $\sigma(T)$  олова различной степени чистоты также экспериментально продемонстрировано, что наличие примесей в образцах действительно приводит к понижению ПН и его температурного коэффициента  $d\sigma/dT$ . Но, согласно этой же работе [70], при использовании образцов, в которых объемное содержание примесей составляет менее  $10^{-4}$  ат.%, примеси практически перестают влиять на величину ПН олова, а основным источником загрязнений исследуемых поверхностей становится окружающая газовая среда [72].

Исходя из результатов рассмотренных исследований, можно заключить, что эффективная очистка ртути от поверхностно-активных примесей должна приводить к «повышению» величины ПН жидких металлов приблизительно на 2-3%. Заметим только, что это в несколько раз превышает пределы заявленной авторами работы [68] погрешности измерений ПН и почти в 10 раз – погрешности измерений ПН современными методами [19 -24].

## 1.3. Влияние газовой среды на поверхностное натяжение ртути

В работе [38] изучено влияние He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и паров масляного насоса откачного поста на ПН высокоочищенной ртути методом большой лежащей капли. В двух предварительных независимых опытах (в первых из них подложкой для большой капли ртути служила чашка из стекла типа пирекс, а во вторых опытах – плоская пластина из той же марки стекла) авторами [38] в вакууме  $10^{-5}$  Па (до введения в прибор Hg) при температуре 25°C получено значение ПН Hg, равное 483,5 ± 1 мH/м. В отличие от результатов более ранних работ в [38] обнаружено, что при комнатной температуре H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> не адсорбируются на поверхности высокоочищенной ртути: в пределах погрешности эксперимента они не вызвали изменения ПН ртути при давлениях до одной атмосферы и выдержке в течение времени более 24 часов, табл. 3:

Таблица 3. Поверхностное натяжение ртути при давлении газа 1 атм. и температуре 300 К [38]

Газ	мН/м ±1.0	Газ	мН/м ±1.0
Гелий	482,2	Кислород	483,1
Водород	483,4	Углекислый газ	484,2
Азот	482,1	Метан	484,3

Из результатов исследований [38] также следует, что метан не оказывает заметного влияния на ПН ртути, тогда как пары воды и масла вакуумного и диффузионного насосов уменьшают ПН ртути: - от 480 до 250 мН/м, рис. 5. Было также обнаружено, что на результаты измерений ПН влияют атмосферные загрязнения в лаборатории, в которой проводились измерения и приведшие, по мнению авторов [38], к уменьшению ПН ртути до 380 мН/м. Масло вакуумного насоса уменьшили поверхностное натяжение ртути от 450 до 250 мН/м. Влияние атмосферных загрязнений в лаборатории, в которой выполнялись измерения, уменьшает ПН Нд до значений в пределах от 400 до 380 мН/м. В работе [31] ПН ртути измерено в вакууме методом плоской лежащей капли, в котором определение ПН сводилось к измерению высоты капли и ее максимального радиуса. Измерение ПН ртути производилось в зависимости от упругости паров воды при температурах -25; 2; 16,5 и 30 °C, рис. 5. В частности, ПН ртути при парах воды упругостью  $3 \cdot 10^{-4}$  Па при температуре (-25)  $\pm$  0,05 °C составило 491 мН/м, а его температурный коэффициент  $d\sigma/dT$  оказался равным около - 0,30 мН/м·К.



Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения ртути от давления водяного пара [38]

Нами также было экспериментально изучено влияние паров воды на ПН ртути и ряда других легкоплавких металлов [62]. Опыты проводились с атомарно-чистыми поверхностями, получаемые в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-8}$  Па до введения в прибор ртути и вскрытия ампулы с адсорбатом - замороженной до температуры жидкого азота бидистиллированной деионизированной водой). Для подсчета массы (числа) адсорбирующихся на поверхности ртути молекул воды использовалось известное соотношение, согласно которому масса испаряемого за время  $\tau$  и адсорбирующеся на исследуемой поверхности ртути паров воды равно

$$m = 0.05834 \cdot P \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \tau$$
, в котором

Р - давление насыщенного пара воды при температуре Т источника; М - молярная масса воды, Т – абсолютная температура.

На рис. 6 представлена полученная в [62] зависимость ПН ртути от парциального давления паров воды в интервале давлений  $10^{-6} - 10^{-1}$  Па. Как видно, в условиях сверхвысокого вакуума исходное значение ПН ртути составило 490 мН/м. Увеличение парциального давления воды от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  Па вначале приводит к уменьшению ПН ртути до 470 мН/м. Затем, в интервале давлений  $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ Па ПН ртути опять возрастает до 480 мН/м. Это значение ПН ртути практически мало меняется при дальнейшем увеличении давления паров воды.

Наблюдаемый минимум на зависимости ПН ртути от парциального давления паров воды связывается нами с изменениями электростатического барьера и появлением свободного кислорода на поверхности ртути. При приближении полярных молекул воды к поверхности ртути молекулы H<sub>2</sub>O ориентируются таким образом, чтобы своими дипольными моментами уменьшить электростатический барьер на межфазной границе, поскольку этот процесс приводит к уменьшению энергии системы.



Рис. 6. Поверхностное натяжение ртути в зависимости от парциального давления паров воды [62]

Причиной появления кислорода на поверхности ртути является процесс диссоциации молекул воды под влиянием потенциала поверхности. Адсорбируясь на поверхности, кислород способствует повышению поверхностного барьера, а следоватеольно, увеличению ПН. Таким образом, в зависимости от соотношения между этими двумя процессами – действия диполей или кислорода, ПН будет уменьшаться или увеличиваться.

В начальные моменты адсорбции, по-видимому, преобладает первый процесс (действие диполей), а затем второй, по мере накопления кислорода на поверхности. В переходный период, по мере насыщения поверхности молекулами адсорбата, более существенную роль, очевидно, будут играть взаимодействие самих молекул воды, их разориентировка и частичная поляризация.

### Выводы

1. Нелинейные температурные зависимости ПН ртути в основном получены в ранних работах, в которых использовались недостаточно совершенные приборы и устройства, плохо сертифицированные образцы и материалы, а измерения осуществлялись в условиях невысокого вакуума и (или) неравновесных термодинамических условиях;

2. Эффективная очистка промышленных марок ртути (технической чистоты) от поверхностно-активных примесей приводит к «повышению» величины ПН ртути приблизительно на 2%;

3. В области отрицательных температур имеются лишь несколько устаревших исследований температурной зависимости поверхностного натяжения ртути;

4. В литературе отсутствуют исследования поверхностного натяжения ртути с использованием современных электронно-спектроскопических методов контроля состояния изучаемой поверхности;

5. Несмотря на большой объем результатов исследований ПН ртути, полученных к настоящему времени, разброс данных все еще велик, а качество измерений требует существенного улучшения;

6. Имеющийся экспериментальный материал по качеству еще недостаточен для однозначного заключения о величине ПН ртути. Измерения ПН чистой ртути, проведенные за последние несколько десятилетий, дают наиболее вероятную величину поверхностного натяжения ртути, равную  $490 \pm 5$  мH/м при t = -38 <sup>0</sup>C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по Проекту № 11-08-00821\_а

### Список литературы

1. Фокин Л.Р., Попов В.Н., Наурзаков С.П. Уравнение состояния и термодинамические свойства насыщенных и перегретых паров ртути до 1650 К и 125 МПа. ТВТ. 2011. Т. 49. № 6. С. 862.

2. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: АН Каз. ССР. 1971. - 391 с.

3. Ложкин А.Н., Канаев А.А. Бинарные энергетические установки. – М.: Машгиз, 1946.

4. Гавзе М.Н. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. – М.: изд-во «Наука», 1969. 208 с.

5. Lankhorst M. H. R., Keur W., van Hal H. A. M. Amalgams for fluorescent lamps. Pt II. The systems Bi-Pb-Hg and Bi-Pb-Au-Hg. Journ. Alloys and Compounds. 2000. V. 309. № 1-2. P. 188-196.

6. J. Palacios. Annales de la Sos., Espanola de Fis. Y Quim., (1920) V. 18. P. 294.

7. Семенченко В. К.,. Беринг Б. П, Покровский Н. Л. Свойства Металлических растворов. Часть III. Поверхностное натяжение амальгам. ЖФХ. 1936. Т. 8. Вып. 3. С. 364-371.

8. Cook S. G. Phys. Rev. 1929. V. 34. P. 513.

9. Thorfin R. Hogness. The surface tension and densities of liquid mercury, cadmium, zinc, lead, tin and bismuth. Journal of the American Chemical Society. 1921. V. 43. № 7. P. 1621 – 1628.

10 Диденко А. М., Покровский Н. Л. Об измерении температурного коэффициента поверхностного натяжения ртути. ДАН СССР. 1941. Т. 31. № 3. С 233-236.

11. Беринг Б. П., Покровский Н. Л. Свойства металлических растворов. Часть П. Поверхностное натяжение амальгам. ЖФХ. 1936. Т. 7. Вып. 4. С. 509 – 517.

12. Беринг Б. П. Диссертация, МГУ, 1947.

13. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов. // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. (Памяти акад. А.М. Самарина) М.: ИКЦ «Академкнига» 2002. 469 с.

14. Пугачевич П. П. Термический коэффициент поверхностного натяжения. ЖЭТФ. 1947. Вып. 7. С. 648- 654.

15. Пугачевич П.П., Тимофеевичева О.А.. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения амальгам калия. ДАН СССР. 1951. Т. 79. № 5. С. 831.

16. Schmidt F. Annal. d. Phys. 1912.V. 39. S. 1109.

17. В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский. ЖФХ. 1936. Т. 8. С. 360.

18. Conver L. Recherches sur l'Adsorption en Solution Metallique. Nancy. 1938.

19. Goumiri L., Joud J.C. Auger electron spectroscopy study of liquid system. Surface. Sci. 1979. V. 83. P. 471-475.

20. Hardy S.C. Some problems in the analyses surfaces. // Journ. Cryst. Growth., 1984. V.69. P. 456-460.

21. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Прибор для изучения поверхностного натяжения жидких металлических растворов с повышенной упругостью собственных насыщенных паров // ПТЭ. 2003. № 3. С. 138 - 141.

22. Алчагиров Б.Б., Бекулов М.Т., Горчханов В.Г. Прибор для определения поверхностного натяжения амальгам. // Нальчик: Вестник КБГУ, Сер. «Физические науки». 2001. Вып.6. С.21-22.

23. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Плотность и поверхностные свойства щелочных металлов и легкоплавких металлов (научное издание). // Нальчик: КБГУ. 2011. 214 с.

24. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. // М.: Физматлит, 2007. 278 с.

25. Binne. Diss., Berlin, 1933.

26. Bircumshow L.L. Phil. Mag., 1928. V. 6. P. 510.

27. Birgcumshow L.L. The surface tension of liquid metals // The National Physical Laboratory. Collected Researches. 1935. V. 25. P. 329-367.

28. Пугачевич П.П. ЖФХ 1951. Т. 25. С. 1365.

29. Kemball M.. Trans. Faradey Soc. 1946. V. 42. P. 526.

30. Law J. PhD Thesis, Uni versity of London, 1951.

31. Карпачев С.В., Смирнов М.В., Волченкова З.С. Адсорбция паров воды на жидкой ртути. // ЖФХ. 1953. Т. 27. Вып. 8. С. 1228-1235.

32. Беринг Б.П., Иойлева К.А. Адсорбция паров на поверхности ртути // ДАН СССР. 1953. Т. 93. № 1. С. 85 – 88.

33. G. M. Ziesting. Aust. J. Phys. 1953. V. 6. P. 86.

34. Кузнецов В.А., Ашпур В.В., Порошина Г.С. Исследование поверхностного натяжения амальгам таллия в вакууме. ДАН СССР. 1955, Т. 101. № 2. С. 301-304.

35. Корольков А. М. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов. – Изв. АН СССР. ОТН. 1956. № 2. С. 35 – 42.

36. Metzger G. Oberflächenspannugen VII. Über die Temperaturabhängigheit der oberflachenspannung von Kupfer und die Oberlächenspanning von schmelzflüssigen Silberblei, Silber – Wismut und Kupfer – Blei – Legirungen. // Z. phis. Chem. (DDR). 1959. Bd 211.  $\mathbb{N}$  1/2. S. 1 – 25.

37. Пугачевич П.П. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. II. Поверхностное натяжение сильно разбавленных амальгам щелочных металлов при 22 °C. // ЖФХ. 1959. Т. 33. Вып. 10. С. 2196-2201.

38 Nicholac M.E., Joyner P.A., Tessem B.M., Olson M.D. The Surface Tension of Mercury-Thallium and Mercury-Indium Amalgams // 1963. P. 2529-2531.

39. Yung Lee. Effect of sodium concentration on the surface tension of mercury. Industrial and engineering chemistry. Product research and development. 1963. V. 7. №1. P. 66 – 68.

40. Лазарев В. Б., Малов Ю. И., Шарпатая Г. А. Работа выхода электрона и поверхностное натяжение концентрированных амальгам цезия. – ДАН СССР. 1968. Т. 178. № 2. С. 355 - 357.

41. White D.W. J. Met. Rev. 1968. V 13. P. 73.

42. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В., Захарова Э.А. К определению поверхностного натяжения ртути в вакууме по форме висячей капли. Электрохимия. Т. 4. Вып. 12. С. 1420-1425.

43. Smith T.: // J. Opt. Soc. Am. 1967. 57. 1207.

44. Lee Y: // Ind. Eng. Chem. 1968. V. 7. 66.

45. Schwaneke A. E., Falke W. L., and Miller V. R. 'An improved maximum bubble pressure system for measuring surface tension of molten metals', RI 7340, US Bureau of Mines, 1970. 46. В. Б. Лазарев, Ю. И. Малов, Г. А. Шарпатая О связи между поверхностными и фотоэлектрическими свойствами металлических сплавов. IV. Фотоэлектрические и поверхностные свойства концентрированных амальгам цезия электрохимия 1970 Т. 6. Вып. 6. С. 820 – 823.

47. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.

48. Lang G. The Surface tension of mercury and liquid lead, tin, and bismuth. – J. Inst. Metals, 1973. V. 101. P. 300 – 308.

49. Ибрагимов Х. И., Азиев С. Л., Боос В. Г.,. Леонова Л. Г. О влиянии степени чистоты индия на световые характеристики и поверхностное натяжение амальгам индия. (Сб. статей препод. и аспирантов Чечено-Ингушского государственного университета «К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе – 1975. С. 43 – 47.

50. Ибрагимов Х.И., Нальгиев А.Г., Сагов Б.Б. Поверхностные свойства жидких сплавов системы ртуть – цинк. 1975. – Деп. ВИНИТИ. № 1014 – 75.

51. Нальгиев А.Г., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Исследование поверхностного натяжения, плотности и работы выхода электрона системы олово-ртуть // ЖФХ. 1975. 20. № 7. С. 1857 – 1859.

52. Нальгиев А.Г.-М. Исследование поверхностного натяжения, плотности и работы выхода электрона некоторых двойных металлических систем. Автореф ... канд. ф.-м. н. Нальчик: 1975. 26 с.

53. Wagner H., Macherauch E. Eine Röntgenogaphische Miethod zur Ermittlung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels in Crenzflächensystemen Metallschmelze – Festkörper. – Mater. Sci. and Eng. 1975. Bd 21. № 1. S. 15 – 23.

54. Ибрагимов Х. И., Саввин В. С. Поверхностное натяжение и плотность расплавов Hg – Pb. – Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1976, № 4, с. 148 – 149.

55. Алчагиров Б. Б., Карашаев А. А., Коков М. Б. и др. Некоторые физико-химические свойства амальгам таллия. – В. кн.: Физика межфазных явлений. Нальчик: Изд. Кабардино-Балкарского госуниверситета. Вып. 1. С. 113 – 118.

56. Азиев С.Л., Ибрагимов Х. И. Исследование поверхностного натяжения и плотности таллий-ртуть. Изд-во «Мецниереба». Тбилиси. 1977. С. 138-143.

57. Ибрагимов Х.И. Поверхностные явления в расплавах на основе ртути и металлов III – V А групп. Диссертация на соиск. ученой степ. докт. хим. наук. Грозный, 1979. С. 388.

58. Ибрагимов Х.И., Савин В.С. Поверхностное натяжение расплавов системы таллийртуть. – В. кн: Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: Урал. политехн. ин-т, 1980. № 8. С. 61-65.

59. Oguchi, Yukio, Itami, Toshio, Shimoji, Mitsuo. Surface tension of the liquid Hg-In alloys. // Physics and Chemistry of Liquids // V. 10. Issue 4. 1981. P. 315-325.

60. Perry G. H., Roberts N.K. Surface Tension of Mercury between 15 and 50 °C by the Sensible Drop Method. – J. Chem. and Eng. Data. 1982. 26. № 3. P. 266-268.

61. Алчагиров Б.Б., Калажоков Х.Х., Куршев О.И., Хоконов Х.Б. Влияние адсорбции воды на поверхностное натяжение и работу выхода электрона галлия, ртути, индия, олова, кадмия, свинца и таллия. // Адгезия и контактное взаимодействие расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 53-57.

62. Алчагиров Б. Б., Горчханов В. Г., Ибрагимов Х. И. 2001. Влияние малых добавок золота на поверхностное натяжение ртути. Теплофизические свойства веществ: жидкие металлы и сплавы: Тезисы докладов международного семинара. Нальчик: 11-15 июня. Нальчик: Изд-во Каб.- Балк. гос. ун-та. 2001. 89 с.

63. Ибрагимов Х. И., Караева С. З., Паскачева Б. Х. Поверхностные свойства сплавов ртуть-висмут. // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: 2004. № 37. С. 21-30.

64. Ниженко В.Н., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно-и двухкомпонентные системы): Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

65. Keene B.J. Review of data for surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. V. 38. № 4. P. 157 - 192.

66. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.

67. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values. // In: Transactions of .JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. 2001.V. 30. Special Issue. P.287 – 291.

68. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И. Зависимость поверхностного натяжения ртути от степени её чистоты /// Вестник Кабардино-Балкарского госуниверситета. Сер. Физ. науки. - 1999. Вып. 3. С. 11-12.

69. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М.: Химия, 1972. 320 с.

# ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

# Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Х.Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

### alchg@kbsu.ru

Проблема надежности экспериментальных данных о поверхностном натяжении (ПН) чистых металлов приобрела вновь особую актуальность [1] в связи с появлением за последние десятилетия новых результатов исследований ПН ряда жидких металлов (In, Sn, Ga, Bi и др., [2]), значительно (до 20 %) превышающие по величине данные классических исследований [3]. В настоящее время экспериментальные данные о ПН жидких металлов  $\sigma_{\pi}$ , получаемые в отдельных работах настолько «возросли» по величине, что превысили поверхностную энергию (ПЭ) этих же металлов в твердом состоянии ( $\sigma_T$ ) [4]. В связи с этим в работе анализируются экспериментальные и теоретические исследования ПЭ металла в твердом и жидком состояниях. В частности, для жидкого индия ПН составила 701 мДж/м<sup>2</sup> [2], тогда как в твердой фазе она равна 633 ± 4 мДж/м<sup>2</sup> [4]. При этом следует подчеркнуть, что ПН индия была определена наиболее надежным из имеющихся к настоящему времени методов измерения ПЭ металлов в твердом состоянии - компенсационным методом «нулевой» ползучести, обеспечивающим погрешность определения ПЭ, не превышающей 2 % при 95-% надежности [4], т.е. не более, чем погрешность измерения ПН металлов в жидком состоянии. Это означает, что повышенные значения ПН ряда жидких металлов (Ga, In, Tl и др.) не согласуются с данными большинства экспериментальных исследований ПН И противоречат достаточно строгим экспериментальным результатам и термодинамическим соотношениям между поверхностными энергиями металлов в твердом и жидком состояниях.

Таким образом, согласно экспериментальным и теоретическим оценкам отношения  $\sigma_T / \sigma_{\mathcal{K}}$ , поверхностная энергия жидких металлов должна возрасти при их кристаллизации в среднем на 20 %, т.е.  $\sigma_T = 1.2 \cdot \sigma_{\mathcal{K}}$ . Поэтому критерием для оценки достоверности экспериментальных данных о ПН жидких металлов может служить соотношение  $\overline{\sigma}_T > \overline{\sigma}_{\mathcal{K}}$ .

## Список литературы

1. Alchagirov B.B. The analysis of the reported elevated values of surface tension of pure metals. // High Temperature Capillarity (HTC - 2007). 5 International Conference. ABSTRACTS. Alicante, Spain. March 21 - 24, 2007. - P. 108.

2. Поверхностное натяжение жидких металлов / Ашхотов О.Г., Ашхотов А.О. // Расплавы. - 2008. - № 1. - С. 22-35.

3. Review of data for surface tension of pure metals / Keene B.J. // International Materials Reviews. - 1993. - V. 38. - № 4. -P. 157 - 192.

4. Хоконов Х.Б. Методы и результаты измерения поверхностной энергии и натяжения металлов в твердом состоянии / Сб. «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах». - Кишинев: «Штиинца». - 1974. - С. 190-261.

# ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТОГО СТЕКЛА, НАСЫЩЕННОГО ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 290-450К И ДАВЛЕНИИ 0,1–10МПА

# Г.Г. Гусейнов

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

## guseinovgg@mail.ru

Абсолютным стационарным методом плоского слоя экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в интервале температур 290-450К и давлении 0,1 – 10МПа.

Выявлены механизмы передачи тепла в пористом стекле, насыщенном диоксидом углерода, оценены доли составляющих передачи тепла.

Оценен вклад передачи тепла теплопроводностью в стеклах, насыщенных веществом, в исследованном интервале температур и давлений.

Выявлена роль матрицы и молекулы диоксида углерода, на поведение эффективной теплопроводности пористого стекла.

Показано, что передача тепла теплопроводностью в пористых материалах, в основном, осуществляется по скелету–матрице, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

## Введение.

В последнее время, в физике конденсированной среды большое внимание уделено исследованию процессов переноса тепла в материалах с неупорядоченной структурой - жидкостям, стеклам, пористым средам, поры которых заполнены веществом.

Проблема физики неупорядоченного состояния относится к числу наиболее важных и сложных проблем современной физики твердого тела [1]. Изучение теплопроводности ( $\lambda$ ), выше указанных сложных систем является актуальной. Теплопроводность, являющийся структурно - чувствительным свойством, позволяет получить обширную информацию о кинетических и термодинамических процессов(ах) в твердом теле, его спектре, особенностях. энергетическом структурных По сравнению для которых теория λ хорошо кристаллическими телами, развита, теория теплопроводности для аморфных тел встречает большие затруднения по интерпретации результатов теплопроводности аморфных тел в области средних температур [2].

Еще более сложными объектами являются пористые материалы, насыщенные жидкостью или газом, и исследование их  $\lambda$ , нужно для моделирования механизмов теплопередачи в неоднородных средах

Теплопроводность пористых сред, насыщенные флюидами недостаточно экспериментально исследована в широкой области температур и давлений [3-5].

## Постановка задачи.

Работа была проведена с целью изучения поведения эффективной теплопроводности ( $\lambda_{3\phi\phi}$ ) пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода (CO<sub>2</sub>), в широком интервале температур и давлений.

Ставилась задача по определению механизмов передачи тепла в пористом стекле, насыщенном CO<sub>2</sub>, для решения выше поставленной цели решались следующие задачи: изучалось влияние температуры и давления на  $\lambda_{3\phi\phi}$ , оценивалась влияние молекул CO<sub>2</sub>, находящихся внутри пор, на поведение  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла.

Объектом исследования были выбраны пористые спеченные материалы из стекла XC3, состава: SiO<sub>2</sub> - 71,5%; Na<sub>2</sub>O - 14,5%; CaO - 6,5%; MgO - 2,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,5%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,0%; K<sub>2</sub>O - 0,5%/ имеющие твердый каркас и открытые - взаимопроникающие поры, которые являются моделями различных гетерогенных сред. Образцы имели: пористость 40%, средний размер пор  $16 \cdot 10^{-6}$  м., диаметр  $42 \cdot 10^{-3}$  м., толщину 3,055  $\cdot 10^{-3}$  м.

Другим объектом исследования выбран диоксид углерода, у которого теплопроводность достаточно хорошо изучена [6].

Измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского слоя [7].

Разработанные нами, и многократно проверенные высокоточные устройства для измерения теплопроводности абсолютным стационарным методом плоского слоя [7], позволяют получать данные, с погрешностью, не превышающей 1,5%.

Измерение  $\lambda$  проводили по изобарам (т.е. P = constant) при фиксированной температуре (т.е. T= constant), с изменением температуры.

На рис.1. и рис.2. приведены результаты экспериментального исследования  $\lambda_{9\varphi\varphi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> в интервале температур 290-450К при давлении 3,432МПа и 9,81МПа.

Из рис.1 и рис.2. видно, что с увеличением температуры  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла XC3, насыщенного CO<sub>2</sub>, в интервале температур 290-450К растет, почти по линейному закону, и ее рост составляет 23,5 %.



Рис.1. Зависимость эффективной теплопроводности ( $\lambda_{\phi\phi\phi}$ , Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) пористого стекла XC3 (пор 16·10<sup>-6</sup> м.), насыщенного диоксидом углерода от температуры (Т, К) по изобаре 3,432МПа.



Рис.2. Зависимость эффективной теплопроводности ( $\lambda_{3\phi\phi}$ , Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) пористого стекла XC3 (пор 16·10<sup>-6</sup> м.), насыщенного диоксидом углерода от температуры (Т, К) по изобаре 9,81МПа.

Прямолинейное изменение эффективной теплопроводности стекла XC3 соответствует утверждению Киттеля С. [9], о том, что в аморфных материалах при комнатных и более высоких температурах теплопроводность определяется соотношением:

 $\lambda = \text{const} \cdot \mathbf{T} \tag{1}.$ 

Таким образом, наблюдаемый нами прямолинейный рост теплопроводности для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, укладывается в рамки существующей теории теплопроводности для аморфных твердых тел. Ход и поведение теплопроводности, показанные на рис.1. и рис.2. показывают, что теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода зависит от материала - каркаса пористой среды – стекла, и насыщающего вещества в порах - CO<sub>2</sub>, Основным, ответственным за поведение теплопроводности является каркас материала – стекло (аморфное вещество). Повышение давления газа внутри пор влияет на темпы роста теплопроводности, т.е. на угол наклона прямолинейной кривой теплопроводности.

На рис. 3 приводятся результаты экспериментального исследования  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, в интервале температур 290-370К и давлениях 1,333Па - 10МПа.



Рис. 3. Зависимость теплопроводности ( $\lambda$ , Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) веществ от температуры (Т, К): 1-кварц плавленый - беспористый (ГСССД 66-84) - [8]; 2 – стекло матрицы - беспористое (расчет); 3,4,5,6 – пористое стекло (со средним размером пор 16·10<sup>-6</sup> м.), насыщенное СО<sub>2</sub> при давлениях соответственно: 9.800МПа; 7.379МПа; 3.432МПа; 1.333Па (данные автора); 7,8 – СО<sub>2</sub> при давлениях 10МПа и 0.1МПа – [6]; 9 - СО<sub>2</sub> внутри пор (расчет) при температуре 300К и давлении 10МПА.

На рис. З показана температурная зависимость теплопроводности веществ, исследованных автором, а также приведены значения теплопроводности материалов, имеющиеся в литературе. Из рис.3. видно, что с увеличением температуры  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористых стекол, насыщенных CO<sub>2</sub>, растет, во всем исследованном интервале температур.

Видно, что в одном и том же образце, насыщенном диоксидом углерода (кривые 3, 4, 5), при одних и тех же параметрах, эффективная теплопроводность в насыщенных образцах больше, чем в пористом вакуумированном стекле XC3 - (кривая 6).

Это указывает на то, что молекулы CO<sub>2</sub> все же вносят свой вклад в передаче тепла теплопроводностью внутри пор, в пористом стекле. Следовательно, эффективная теплопроводность в данных пористых стеклах насыщенных газом складывается из: теплопроводности через твёрдый каркас стекла и через газ находящийся в порах.

Теплопроводность пористого стекла с вакуумированным поровым пространством с повышением температуры растет (см. рис.1 и рис.2).

Хотя, температурная же зависимость теплопроводности чистого диоксида углерода, в указанном интервале температур и давлений, с повышением температуры уменьшается. В интервале температур 290-450К рост  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, при давлении 3,432МПа и 9,81МПа составляет до 23%. Рост же  $\lambda_{3\phi\phi}$  за счет изменения давления от 3.432МПа до 9.800МПа, при одинаковых температурах, составляет около 3%.

Из анализа кривых на рис.3. видно, что наибольшей теплопроводностью обладает плавленое кварцевое стекло марки КВ (беспористое), затем материал, из которого изготовлена матрица - стекло XC3 (беспористое), и наименьшей – CO<sub>2</sub> при давлении 0.1МПа.

Пористые стекла, насыщенные флюидом представляют систему, состоящую из многих фаз – (твердое тело, жидкость и газ) [10].

В пористом стекле, насыщенном CO<sub>2</sub>, тепло передается через скелет каркас (зерно), молекулами газа или жидкостью, и излучением:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{\text{конд.}} + \mathbf{Q}_{\text{конв.}} + \mathbf{Q}_{\text{рад.}}$$
(2),

где Q конд., Q конв., Q рад., соответственно, кондуктивная, конвективная и радиационная составляющие передачи тепла.

Радиационная составляющая теплопроводности оценена по формуле [11]:

$$\lambda_{\text{pag}} = 2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma \cdot \mathbf{T}^3 \cdot h \tag{3},$$

где: *є* – степень черноты поверхности поры (для кварцевого стекла 0.03);

 $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана – (5.67032 · 10<sup>-8</sup> Вт · м <sup>-2</sup> · К <sup>-4</sup>);

T – температура, К – (300К); h - размер поры - 16·10<sup>-6</sup> м.

Вычисленная по формуле (3) значение  $\lambda_{pag} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , что составляет 1,3 · 10<sup>-5</sup> % от  $\lambda_{-9\phi\phi}$  для пористого стекла, и  $\approx 3 \cdot 10^{-6}$  % от величины  $\lambda$  кварцевого стекла, и ею можно пренебречь.

Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микрозазоров на стыке частиц, что препятствует возникновению конвекции. В пористых материалах тепло от одной соприкасающейся поверхности к другой передается непосредственно через контактные пятна посредством упругих колебаний фононов в стекле. В аморфных материалах (стеклах) из-за наличия менее организованной структуры процесс неупругого рассеяния фононов является основным и единственным процессом, определяющим теплопроводность, что приводит к заметному уменьшению их теплопроводности по сравнению с кристаллами.

Таким образом, передача тепла в пористом стекле, насыщенном  $CO_2$ , в основном, осуществляется через  $\lambda$  основы-скелета пористого материала (аморфное вещество), где имеет место фононный механизм передачи тепла, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

Факт того, что  $\lambda_{\rho\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, меньше теплопроводности стекла матрицы ( $\lambda$ =1.1066 Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), можно объяснить возникновением теплового сопротивления, искривлением линий теплового потока и их стягиванием к микропятнам касания зерен - механизм рассеяния фононов на неоднородностях.

Результаты экспериментального исследования  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, мы решили сравнить с вычисленными значениями  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, полученным по известным из литературы уравнениям, и сделать соответствующие выводы. Для расчета  $\lambda$  стекла (зерна) воспользовавшись формулой Миснар А. [5], зная доли компонентов пористого стекла:

$$\lambda = 9.3 \cdot 10^{-2} \cdot n \cdot M^{-5/6} \cdot (T_{\Pi \Pi} \cdot \rho)^{1/2}$$
(4),

Для использованного в нашей работе стекла XC3 доли компонентов таковы: P siO2 = 0,715; P Na2O = 0,145; P CaO = 0,065; PAI2O3 = 0,025; PAI2O3 = 0,025. Тогда  $\lambda_{\phi}$  (ст. матрицы) = 1,1066 (Вт · м <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>). Для вычисления  $\lambda_{\rho\phi\phi}$  пористых стекол, насыщенных флюидом, мы выбрали формулу Литовского Е. Я. [12]:

$$\lambda_{3\phi} / \lambda_{m_{\theta}} = (1 - P) \cdot (1 - P)^{1/2} + P^{1/4} \cdot \gamma$$
 (5),

где соответственно:  $\lambda_{3\phi}$ ,  $\lambda_{me}$ ,  $\lambda_{nop}$  - теплопроводность пористого материала, материала матрицы и вещества внутри пор;  $\gamma = \lambda_{nop} / \lambda_{me}$ ; Р - пористость.

Рассчитаем  $\lambda_{3\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, при T= 300K по формуле (5).

Откуда, для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> -  $\lambda_{\phi} = 0,591223$  (Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>). Для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> при температуре 300 К и при давлении 10 МПа экспериментальное значение  $\lambda_{\phi} = 0,5961$  (Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>). Расхождение составляет (-0,818 %)

## Выводы.

Показано, что передача тепла в пористых материалах, в основном, осуществляется по скелету-матрице, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

Результаты экспериментального исследования теплопроводности пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в интервале температур 290-450К и давлении 0,1 – 10МПа, вносят определенный вклад в деле более точного выявления механизмов передачи тепла теплопроводностью в стеклах, в исследованном интервале температур и давлений.

## Библиографический список.

1. Охотин А.С., Жмакин Л.И.,Иванюк А.П. Модели теплопереноса в конденсированных средах, М.: Наука, 1990, 200с.

2. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность, Ленинград. Наука, 1972, 160с.

3. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов, М.: ГИФМЛ, 1962, 456с.

4. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов, Ленинград. Энергия, 1974, 264с.

- 5. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, М.: Мир, 1968, 464с.
- 6. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов, М.: Энергоатомиздат, 1990, 349с.

7. Гусейнов Г.Г., Гусейнов Э.Г. Исследование теплопроводности водных растворов электролитов и пористых материалов, насыщенных флюидом // Fizika, Baki, Elm, 2007, т. 13. №. 1-2. С. 13-27.

8. ГСССД 660-84. Кварц плавленый марки КВ. Коэффициент теплопроводности в диапазоне температур 80-500К, М.: Издательство стандартов, 1985, 16с.

9. Kittel C. Interpretation of thermal conductivity of gases // Phys. Rev., 1949, v. 75. N.6. p. 972.

10. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах, М.: Химия, 1982, 319 с.

11. Мень А.А., Сеттарова З.С. Степень черноты кварцевого стекла // Теплофизика высоких температур, 1972, т. 10. с. 273 -282.

12. Литовский Е.Я. Интерполяционная формула для выражения зависимости теплопроводности от пористости твердых материалов // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1980, т. 16. № 3. с. 559 - 564.

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ДИТЕЛЛУРИДЕ ТАЛЛИЯ-ГАЛЛИЯ

# С.Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М.М. Асадов<sup>2</sup>, Ш.Г. Гасымов<sup>1</sup>

1 - Институт физики НАНА. Баку. Азербайджан 2 - Институт химических проблем НАНА. Баку. Азербайджан

## solmust@gmail.com

Тройные полупроводниковые кристаллы TlGaTe<sub>2</sub> с цепочечной структурой являются предметом многочисленных исследований. Материалы этого класса соединений активно исследуются для выявления в них последовательности фазовых переходов в области низких температур, которые контролируют электрические и тепловые процессы.

Анализ работ по исследованию электрических свойств TlGaTe<sub>2</sub> показал, что сведения о механизме их низкотемпературной проводимости отсутствуют. Изучение процессов переноса заряда при низких температурах позволяет получить ценную информацию о локализованных в запрещенной зоне состояниях. При низких температурах основную роль в явлениях переноса заряда в полупроводниках играют ловушки, порожденные разнообразными дефектами в кристаллах. В кристаллах со слоистой и цепочечной структурой особенно высока роль таких дефектов, как сильно деформированные и даже разорванные связи, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Наличию таких дефектов приписывается высокая плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми.

В силу этого целью настоящей работы явилось исследование процессов переноса заряда в цепочечных монокристаллах TlGaTe<sub>2</sub> в постоянном электрическом поле в области низких температур, установление механизма низкотемпературной проводимости и определение основных параметров локализованных в запрещенной зоне состояний.

Геометрия образцов для электрических измерений была такова, что постоянное электрическое поле из омической области вольтамперной характеристики прикладывалось поперек естественных цепей монокристалла TlGaTe<sub>2</sub>. В качестве контактного материала использован металлический индий. Электрические измерения проведены в температурном диапазоне 130–296 К.

Температурная зависимость проводимости монокристалла TlGaTe<sub>2</sub> в координатах lgσ от 1/*T* состояла из двух ветвей: экспоненциальной ветви в области температур 230–296 К с наклоном 0.29 эВ и низкотемпературной ветви в области 130–230 К, не имеющей постоянного наклона. Энергия активации низкотемпературной ветви зависимости lgσ (1/*T*) монотонно уменьшалась с понижением температуры. Указанный экспериментальный факт свидетельствовал о наличии в TlGaTe<sub>2</sub> прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Низкотемпературная ветвь, перестроенная в координатах Мотта lgσ от  $T^{1/4}$ , представляла собой прямую с наклоном  $T_0 = 1.4 \cdot 10^5$  К.

Оценены плотность состояний вблизи уровня Ферми ( $N_F = 8.6 \cdot 10^{19} \text{ зB}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ) и их энергетический разброс ( $\Delta E = 0.06 \text{ зB}$ ), радиус локализации (a = 25 Å) и среднее расстояние прыжков ( $R_{cp} = 50 \text{ Å}$ ) в интервале температур 130 – 230 К, а также энергия активации прыжков  $\Delta W = 0.03 \text{ зB}$ .

# ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ ИЗ МОРСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

# М.М. Асадов<sup>1</sup>, Э.Э. Рамазанова<sup>2</sup>

1 - Институт химических проблем НАНА. Баку. Азербайджан 2 - НИИ «Геотехнологические проблемы Нефти, Газа и Химия». Баку. Азербайджан

### mirasadov@gmail.com

Принято, что динамическая вязкость раствора характеризует внутреннее трение жидкости, отражает превращения, которые происходят в структуре раствора при изменении концентрации, температуры и давления. В настоящей работе проведено сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными значениями динамической вязкости. В качестве объекта исследования выбраны бензиновые фракции нефти из нефтяных морских месторождений Азербайджана. Динамическую вязкость рассчитывали соотношением  $\eta = v\rho$ , где v – кинематическая вязкость,  $\rho$  – плотность. Кинематическую вязкость определяли по стандартной методике в интервале температур 298-523 К и давления 0.5-20 МПа; плотность - пикнометрическим методом. Погрешность измерений составила 0.2-0.4%. Для описания вязкостнотемпературной зависимости использовали формулу Рамана:  $\log \eta = A + B (1/T)$ , где A - Bпостоянная равная величине, к которой стремится вязкость при увеличении температуры, B – энергия активации течения жидкости. Между logn и 1/T в интервале температур 298-523 К и давления 5-20 МПа имеется линейная зависимость. Обработка прямолинейных участков методом наименьших квадратов указывает на то, что полученные зависимости имеют высокий коэффициент корреляции. Характер изменения динамической вязкости бензиновых фракций с увеличением давления и температуры свидетельствует о несложных структурных превращениях в изучаемых растворах.

Р, МПа	Уравнение	Коэф. к.		
для бензиновой фра	кции 62-85			
5	$\log \eta = -0.00059 + 0.31477 (1/T) + \varepsilon$	0.9869		
10	$\log \eta = -0.00042 + 0.24116 (1/T) + \varepsilon$	0.9890		
20	$\log \eta = -0.00041 + 0.24302 (1/T) + \varepsilon$	0.9933		
для бензиновой фра	кции QB-140			
5	$\log \eta = -0.00054 + 0.29741 (1/T) + \varepsilon$	0.9956		
10	$\log \eta = -0.00055 + 0.30777 (1/T) + \varepsilon$	0.9962		
20	$\log \eta = -0.00058 + 0.32804 (1/T) + \varepsilon$	0.9972		
где є – случайная погрешность.				

# О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АКУСТИЧЕСКУЮ ЭМИССИЮ НИКЕЛЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

# Е.М. Кудрявцев<sup>1</sup>, С.Д. Зотов<sup>1</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup>, М.М. Ляховицкий<sup>2</sup>, М.А. Покрасин<sup>2</sup>, В.В. Рощупкин<sup>2</sup>

1 - Физический институт им.П.Н. Лебедева РАН, г.Москва, Россия 2 - Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

### kudriavt@sci.lebedev.ru

Известно, что процессы перестройки внутренней структуры многих материалов (фазовые переходы, рождение и уничтожение дислокаций) могут сопровождаться акустической эмиссией (АЭ) [1]. По параметрам АЭ (общее число импульсов, вид и спектр акустических сигналов и др.) можно судить о процессах, происходящих внутри материала, без его разрушения.

Ранее было показано [2], что при многочасовом отжиге некоторых металлов и сплавов часть акустических событий носит почти периодический характер. Если предположить, что появление периодических АЭ-импульсов связано с долгоживущими Медленными уединёнными упругими волнами (МУУВ), имеющими дискретные (квантующиеся) скорости [3], то картина необычной периодичности импульсов АЭ находит своё объяснение [4].

Волны типа МУУВ были обнаружены и изучаются в ФИАНе с 1992г. (см. обзор [3]). В предложенной модели процессов [4] МУУВ стимулировали выход дислокаций из глубины материала на поверхность, где эти дефекты, в результате рекомбинации на поверхности, как третьем теле, излучали сигналы АЭ. В описываемых опытах МУУВ возникают при быстром нагреве образца в печи для отжига. Соответственно их экспериментально установленным на сегодня свойствам (см., например, [3]), волны типа МУУВ стабильны, устойчивы, мало теряют в энергии при отражении от стенок образца. В разных материалах они отличаются «знаком амплитуды волны», то есть являются либо волнами разрежения, как в кремнии, плексигласе, либо волнами сжатия как в меди, свинце, палладии. В результате воздействия однократного импульса, например, на торец длинного цилиндра, на этом торце может возбудиться одновременно целая совокупность волн (МУУВ), которая состоит из многих (несколько десятков и более) компонентов-импульсов, с соотношением скоростей, кратным, примерно двойке. Для ряда материалов при постоянной температуре T установлено, что скорость i-го компонента  $U_i$  связана с продольной скоростью звука  $v_i$  исследуемого материала соотношением:

$$U_{i} = v_{l}/(A)^{i}, \qquad (1)$$

где, например, по измерениям для синтетического кварца, A=2,05. Поэтому  $U_i$  может быть на много порядков меньше, чем  $v_l$ , что и обеспечивает наблюдаемые непривычно большие периоды проявления АЭ.

В качестве примера исследования АЭ при отжиге, в работе [2] исследовался один из образцов конструкционной стали 08Х14АН4МДБ. Акустические измерения проводились на коротком (50-60 мм) проволочном образце диаметром 2 мм. Образец при помощи лазера приваривался к изготовленному из нержавеющей стали аустенитного класса ХН78Т волноводу диаметром 2 мм и длиной 250 мм. Исследовался деформированный образец со следующей предысторией. *Сначала* путём *холодного* 

*волочения* (90% деформации) в образце создавались неравновесные структуры; <u>затем</u> образец за 1 минуту нагревался до 1020<sup>o</sup>C; <u>наконец</u> при этой температуре исследовалась АЭ образца при отжиге в течение 7 часов.

На рис.1а), взятом из работы [2], приводится запись АЭ, полученная в процессе отжига для указанного выше образца стали, и на рис.1b)- результат её исследования.

На рис.1а) хорошо видны несколько серий почти-периодических АЭ импульсов с различными периодами повторения (ABCDE, а $\beta\chi\delta\epsilon\phi\gamma$ , abcde, jklm, fghi). Средний период для первой серии  $\Delta t=85$ мин, для второй – 60,7 мин, для последней – 17 мин. В работе [4] показано, что наблюдаемые периоды повторения АЭ-импульсов хорошо согласуются с ожидаемыми скоростями компонентов МУУВ при известном диаметре образца.



Рис. 1а)b). а) - Запись АЭ, полученная [2] в процессе 7-часового отжига образца стали при *Т<sub>отжс</sub>*=1020°С. Различными буквами обозначены серии пиков АЭ; b) - Предлагаемая авторами [2] (*x-t*)-диаграмма процесса движения волн МУУВ (которые имеют цилиндрическую форму) по одной мысленно выделенной, проходящей через центр, линии в поперечном сечении образца. Развёртка во времени даёт траектории движения 4-х компонентов МУУВ, движущихся с разными скоростями и обуславливающих излучение 4-х наиболее интенсивных серий АЭ.

В данной работе изучалось предложение о возможности повышения эффективности высокотемпературного отжига образцов никеля (или полной замены такой технологической операции) многократным облучением импульсами CO<sub>2</sub>-лазера. Ранее было показано, что однократное воздействие лазерного импульса на один из торцов образца может возбуждать в образцах различные компоненты МУУВ, имеющие плоскую геометрию [3]. Специальными опытами с прозрачными образцами, за счёт просвечивания их лазерным зондирующим излучением («шлирен-метод») эти компоненты МУУВ, были зарегистрированы. При этом на торце как прозрачного образца, так и образца из металла располагался акустический датчик. Он регистрировал приход к торцу компонентов МУУВ в обоих случаях.

При движении по материалу, компоненты МУУВ, за счёт градиента плотности во фронте уединённой волны, должны стимулировать выход на поверхность дислокаций, как и в случае отжига.

Образцы изготавливались из никелевой проволоки, которую предварительно деформировали протяжкой через отверстие диаметром 2мм. Проволока нарезалась на куски длиной 60мм, к которым приваривался акустический волновод длиной 280мм из малошумящей нержавеющей стали. Один такой *образец сравнения* был отожжён в печи в течение 8 часов при температуре около 1000°С. Другой, *исследуемый образец* был сначала подвержен многократному облучению импульсами CO<sub>2</sub>-лазера, а затем отожжён в таких же условиях, как и образец сравнения. В обоих случаях регистрировалась АЭ, излучаемая образцами. Результаты сравнения такой АЭ для одной из исследованных пар образцов приведены на рис. 2.



**Рис.2.** Сравнение АЭ для предварительно деформированных образцов никеля. Вверху – результаты для контрольного образца (без облучения) и внизу – результаты для исследуемого образца (с предварительным облучением импульсами CO2-лазера).

В результате сравнения оказалось, что число акустических событий, возникших при отжиге образца сравнения, почти в три раза превосходит число событий, возникших при отжиге исследуемого образца. Такую большую разницу можно объяснить меньшим числом дислокаций, оставшихся в образце после многократного прохождения по образцу волн типа МУУВ, которые образовывались после каждого лазерного импульса. Выводы. Предварительные эксперименты показывают, что сделанное нами предположение о возможности повышения эффективности высокотемпературного отжига образцов за счёт лазерного облучения имеет все основания быть справедливым. Для окончательного прояснения проблемы необходимы дополнительные исследования.

### Благодарности.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 10-08-01003.

Авторы благодарят Лоткову Э.Н., Кузнецова А.А. за участие в экспериментах и обсуждениях, Нишанова Дж. за помощь в работе.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Рощупкин В.В., Ляховицкий М.М., Минина Н.А., Покрасим М. А., Афанасьев И. А., Соболь Н. Л., Чернов А. И.// ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ДИНАМИКИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АРМКО-ЖЕЛЕЗЕ И КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ //ТВТ, Т.42, №6, 2004, сс.873-877.
- Кудрявцев Е.М., Зотов С.Д., Лебедев А.А., А.А.Крайский, В.Н.Колокольцев, М.М.Ляховицкий, В.В.Рошупкин. //МЕДЛЕННЫЕ УЕДИНЁННЫЕ УПРУГИЕ ВОЛНЫ С ДИСКРЕТНЫМИ СКОРОСТЯМИ, ВОЗБУЖДЁННЫЕ В ТВЁРДОМ ТЕЛЕ, «ДИРИЖИРУЮТ» ЕГО АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИЕЙ.// Сб. трудов XXIV сессии Российского акустического общества, Т. I., 2011, сс.118-122.
- 3. Кудрявцев Е.М. //ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИЗ МНОГИХ УЕДИНЁННЫХ УПРУГИХ ВОЛН С ДИСКРЕТНЫМИ, ВДВОЕ УБЫВАЮЩИМИ, НАЧИНАЯ ОТ СКОРОСТИ ЗВУКА, СКОРОСТЯМИ, ВОЗБУЖДАЕМАЯ ОДНОКРАТНЫМ ИМПУЛЬСОМ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ //(Сб. трудов XIII сессии оссийского акустического общества, т.1 Физическая акустика. С.204-207, Москва, ГЕОС, 2003) http://rao.akin.ru/rao/sess13/sect1f.ht. c.204(2003)
- 4. Кудрявцев Е.М., Зотов С.Д., Лебедев А.А., Ляховицкий М.М., Рощупкин В.В. //АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ КАК МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ МЕДЛЕННЫХ УЕДИНЁННЫХ УПРУГИХ ВОЛН С ДИСКРЕТНЫМИ СКОРОСТЯМИ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ.// Сборник материалов: The Third Intern.Conf. Deformation & Fracture of Materials and Nanomaterials (DFMN3009), Москва, vol.II, cc.238-239, 2009.

# НАБЛЮДЕНИЕ МЕДЛЕННЫХ УЕДИНЕННЫХ УПРУГИХ ВОЛН И ЗАВИСИМОСТИ ИХ ДИСКРЕТНЫХ СКОРОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В НИТИНОЛЕ

# Е.М. Кудрявцев<sup>1</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup>, М.А. Покрасин<sup>2</sup>, М.М. Ляховицкий<sup>2</sup>, В.В. Рощупкин<sup>2</sup>

1 - Физический институт им.П.Н. Лебедева РАН, г.Москва, Россия 2 - Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

### kudriavt@sci.lebedev.ru

Недавно в нитиноле, – сплаве Ni с Ti, материале с сильно выраженной памятью формы, была обнаружена протяженная и редко встречающаяся *прямая зависимость скоростии звука* vi *от температуры* T, vi~T [1]. Поэтому представляло интерес исследование в нитиноле T-зависимости скорости *i*-ых компонентов, U<sub>i</sub>, <u>Медленных уединённых</u> <u>упругих волн (МУУВ) с дискретными скоростями,</u> – этого недавно обнаруженного и мало известного пока явления [2]. Доказательством отличной от звука их физической природы (пока не установленной надёжно), является тот факт, что **МУУВ имеют** *противоположную* по сравнению со звуковыми волнами T-зависимость их скорости. Этот факт был проверен в своё время для большого количества обычных веществ, у которых vi ~1/T, тогда как Ui ~T. В данной работе установлено, что для нитинола как одного из нескольких аномальных веществ, у которых наблюдается зависимость vi~T, имеет место обратная T- зависимость скоростей МУУВ, то есть Ui ~1/T.

<u>Схема опытов</u>: в вакуумной печи с постоянной скоростью грели за ~10; 20; 30 минут до ~250; 600; 900°С образцы из нитинола (проволока диаметром 2мм, длиной ~60мм, к которой приварен волновод длиной ~300мм из малошумящей нержавеющей стали, с дюралевым конусом, согласующим волновод с датчиком акустической эмиссии (АЭ) [3]. На АЭ-записи наблюдались каждый раз ~10 импульсов разной интенсивности.

На всех записях ~50% импульсов можно объединить в серии из 2÷5 АЭ- импульсов с линейно растущими интервалами.

Пример одной из таких АЭ-записей приведен на рис.1 (вместе с результатами измерений температуры, **T**, и результатами обработки, для экономии места). Здесь плавной растущей кривой (проведенной по мелким квадратным точкам) представлены экспериментальные значения **T** образца в печи (шкала 0-250°C справа). Величина T росла от 20 до 210 град C. Примерно такая же кривая соответствует и растущей скорости продольного звука. То, что скорость звука в исследуемом сплаве при нагреве растёт – довольно исключительный случай, он редко встречается в природе – так как материалы обычно теряют упругость при сильном нагреве.

Вертикальными отрезками на рис.1 представлены амплитуды 5-ти акустических импульсов, составляющих серию, с крупными квадратными точками, показывающими их близкие по величине амплитуды. (Один из импульсов, более низкий по амплитуде, имевший место около 318 сек, выпадает из серии, но только один). АЭ-импульсы в указанной серии появляются через растущие промежутки времени (85; 104; 121; 155сек). Это свидетельствует об <u>обратной</u> **Т**-зависимости скорости этого компонента МУУВ. Соответствующая кривая представлена ниспадающей линией, проведенной по мелким квадратным точкам (крайняя шкала справа со значениями скорости от 0 до 30 мкм/сек). Такая Т- зависимость скорости обнаруженного компонента МУУВ - обратная

к Т-зависимости скорости звука, - подтверждает ещё раз его отличную от звука физическую природу (и соответствие обнаруженным ранее свойствам МУУВ),



Рис.1. Результаты исследования АЭ нитинола при нагреве от 20 до 210°С.

Несложными упражнениями можно показать (отрезки дуг, соответствующих расстояниям между импульсами, дают экстраполяцию в виде прямой наклонной линии, пересекающей Т-кривую в точке, обозначенной окружностью, и соответствующей Т=40°С), что первый АЭ-импульс, образовался в момент, когда Т проходила через точку «вспоминания формы».

Начало таких серий и в других опытах в большинстве случаев приходится на T~40°C восстановления формы образца). По нашему предположению, (область ЭТО свидетельствует о возбуждении одного или нескольких компонентов МУУВ в образце испытывающего в указанной области нитинола, напряжения, связанные с восстановлением формы. Такая волна имеет цилиндрическую форму, распространяется сначала внутрь образца, к его центру, затем выходит на поверхность. Дефекты, существующие внутри образца, увлекаемые градиентом плотности волны, выносятся на поверхность, где рекомбинируют и дают импульс АЭ. Затем волна снова уходит внутрь образца, после чего появляется снова на поверхности, производя второй импульс АЭ из серии, и т.д. Скорости компонентов МУУВ составляли ~ (10÷30) мкм/сек, что и обеспечивало указанные выше интервалы времени между импульсами АЭ. Для всех опытов измеренные в одинаковых условиях зависимости скоростей звука и МУУВ оказались противоположными ( $v_i \sim T$ , тогда как  $U_i \sim 1/T$ ).

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 10-08-01003

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. Рощупкин В.В., Ляховицкий М.М., Покрасин М.А. и др.// Матер. 12-го Межд. научно-техн. семинара «Совр.пробл.пр-ва.. в пром....», Киев: АТМ Украины, 2012.,сс. 230-235.

[2]. Кудрявцев Е.М.// Сб. трудов XIII сессии РАО, т.1, Москва, ГЕОС, 2003, cc. 204-207. [3]. http://www.sds.ru

[3]. <u>http://www.sds.ru</u>

# ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИИ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

# Э.В. Прозорова

Санкт-Петербургский Государственный Университет, С.-Петербург, Россия

### prozorova@niimm.spbu.ru

В основе исследований свойств веществ всегда лежат экспериментальные данные. Из полученных данных необходимо извлечь нужную информацию. Делают это с помощью математической модели. В настоящее время физические представления математического описания процессов механики сплошных сред являются неполными. Учет только переноса конвективной составляющей без влияния самодиффузии, термодиффузии и других составляющих при построении законов равновесия для элементарного объема и пренебрежение влиянием на него окружающей среды (замкнутость объема), использование условий равновесия сил, которые являются более случаем условий равновесия моментов сил, приводит к симметричному частным тензору напряжений. Симметричный тензор напряжений при больших физических градиентах нарушает «сплошность» среды и в некоторых случаях игнорирует возникающие дополнительные силы. Особенно это важно при расчете конструкций большой длины при значительных

перепадах температур и при резких изменениях их форм. Целью данной работы является уточнение математической модели описания механики сплошной среды и разреженного газа. Настоящее исследование связано с формулировкой законов сохранения как условий равновесия моментов сил, в то время как обычно формулируются условия равновесия сил. Уравнения для газа найдены из модифицированного уравнения Больцмана и из феноменологической теории. Для твердого тела используются уравнения феноменологической теории, но изменяется их трактовка. Выясняется вклад перекрестных эффектов в законы сохранения механики сплошной среды, в том числе самодиффузии, термодиффузии и др., на которые указывал С. В. Валландер. Уточняется модель записи граничных условий для разреженного газа и для переходного режима течения вблизи движущихся поверхностей. Устанавливаются условия существования инерционного интервала А.Н. Колмогорова, исходя из предлагаемой теории. На основе модифицированной теории выводится формула Прандтля. Обсуждаются результаты численного и аналитического исследований некоторых задач пограничного слоя, взаимодействия газа набегающего потока с кристаллической поверхностью, простейших задач теории упругости, в том числе определяются дополнительные силы, возникающие при деформациях балок.

# НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБОБЩЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФРЕОНОВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА

## К.О. Гончарук<sup>1</sup>, Б.А. Арутюнов<sup>1</sup>, А.Б. Арутюнов<sup>2</sup>, Е.В. Рытова<sup>1</sup>, С.В. Мищенко<sup>1</sup>

## 1 - МИТХТ им. В.М.Ломоносова 2 - Гильлия

#### kale007@gmail.com

Разработан новый метод обобщения экспериментальных данных о термодинамических свойствах веществ в безразмерной форме, где в качестве масштабов приведения выбраны параметры процесса перехода жидкость-пар, в котором свободная энергия фазового перехода принимает минимальное значение. Оно применимо к переносным свойствам. Для этого уравнение связи приведенной искомой величины (в нашем случае - теплопроводности) в зависимости от приведенной переменной записывается в виде:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) \tag{1}$$

где  $\Delta \lambda$  и  $\Delta \lambda_m$ ,  $\Delta \rho$  и  $\Delta \rho_m$  - разность теплопроводности и плотности на линиях насыщения жидкости и пара при температуре Т и Т<sub>*m*</sub>;

T<sub>m</sub> - температура, при которой свободная энергия фазового перехода жидкость-пар принимает абсолютно минимальное значение.

Данные о теплопроводности этого класса веществ достаточно плотно группируются около аппроксимационной кривой вида:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_m} = 0.0407 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right)^3 - 0.1889 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right)^2 + 0.8717 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right) + 0.2904$$
(2)

Разброс экспериментальных и расчетных по формуле (2) данных не превышает 3%.

Переменная  $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_{m}}$  не удобна с практической точки зрения, так как требует дополнительного знания функции  $\rho'(T)$  и  $\rho''(T)$ . Поэтому было решено заменить ее на  $\frac{1-\tau}{1-\tau_m}.$ 

Используя уравнение (2), выявлена хорошая сходимость экспериментальных данных о теплопроводности фреонов в широком диапазоне изменения температуры. Полученные результаты были аппроксимированы. Расчетная формула имеет вид:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_m} = 0,0883 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^5 - 0,6742 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^4 + 1,9415 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^3 - 2,663 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^2 + 2,0324 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right) + 0,2656$$
(3)

Q4<7<Q92 погрешность расчетов по В диапазоне изменения температуры аппроксимирующей формуле (3) не превышает 3%. Особый интерес представляет зависимость:

$$\frac{\mathcal{X}}{\mathcal{X}_{m}} = f\left(\frac{\mathbf{\beta}}{\mathbf{\beta}_{m}}\right) \tag{4}$$

Результаты обработки экспериментальных данных в виде (4) позволили получить аппроксимирующую формулу вида:

$$\frac{\lambda'}{\lambda'_m} = 1,1407 \left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right)^2 - 0,4177 \left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right) + 0,287$$
(5)

В диапазоне от  $\frac{\rho'}{\rho'_m} \ge 0,75$  ошибка не превышает 2%

# ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ИМПУЛЬСНО НАГРЕТЫХ МАСЛАХ И ТОПЛИВАХ

# Д.В. Волосников, А.А. Старостин, В.В. Шангин, П.В. Скрипов

Институт теплофизики УрО РАН

# astar2006@mail.ru

Интерес к исследованию процессов переноса тепла в импульсно нагреваемых средах связан с развитием современных средств диагностирования их компонентного состава. Известно значительное влияние примеси воды на свойства нефтепродуктов и, в частности, на нестационарные процессы переноса тепла [1]. Одна из важных прикладных задач – оперативный контроль масел и топлив на соответствие техническим условиям по содержанию влаги – может выполняться средствами теплового импульсного контроля [2].

В своих исследованиях мы опираемся на экспериментальные данные, полученные при импульсном нагреве микрообъема изучаемого вещества (метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда). Суть измерений состоит в определении температуры характерных изменений процесса теплообмена в системе зонд-жидкость, вызванных нарушением термоустойчивости образца. Изменение содержания примеси в образце приводит к изменению значения этой характерной температуры.

Источником тепла и одновременно чувствительным элементом служит проволочный зонд диаметром 20 мкм. Нагрев зонда от начальной температуры (~ 300 K) до избранной температуры (~ 650-700 K) осуществляется за 50-100 мкс. Последующий контроль процесса теплообмена проводится на интервале 1-10 мс.

Сопоставление проводилось для не вполне устойчивого состояния вещества, перегретого не только относительно температуры равновесия жидкость-пар летучей примеси, но и относительно температуры ее спонтанного вскипания. Это обеспечило высокую чувствительность метода к содержанию влаги в основном веществе (~10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup>).

Исследовались образцы дизельного топлива, авиакеросина, трансформаторного и турбинного масел с уровнем влагосодержания от 0 до 500 ppm. В ходе исследований установлено, что наличие влаги изменяет процесс теплообмена при импульсном нагреве зонда в различных маслах и топливах. На основе метода создано устройство для обнаружения влаги в жидких нефтепродуктах относительным способом в диапазоне от 10 до 300 ppm.

Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований УрО РАН (проект №12-2-1-011-АРКТИКА) и РФФИ (проект № 10-08-00538-а).

1. Шангин В.В., Ильиных С.А., Скрипов П.В., Старостин А.А. Мониторинг качества технологических жидкостей методом импульсного теплового тестирования // Известия вузов. Горный журнал. 2008, № 6. С. 75-80.

2. Шангин В.В., Волосников Д.В., Сафонов В.Н., Старостин А.А., Скрипов П.В. Устройство импульсного теплового контроля опасных примесей в критичных точках маслосистем. Приборы. № 5, 2012. С. 6-11.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПИЛЕНА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

# Д.В. Косенков<sup>1</sup>, К.Б. Панфилович<sup>1</sup>, П.И. Бударин<sup>1</sup>, А.В. Пальцев<sup>2</sup>

1 – КНИТУ, 2 - Ферри Ватт

### dmi-kosenkov@yandex.ru

Пропилен получается и применяется при повышенных термодинамических параметрах. Точность расчетов теплообмена между средой и стенкой во многом определяется надежностью радиационных характеристик сред и в первую очередь спектральных коэффициентов поглощения.

Инфракрасные спектры поглощения многих органических соединений при комнатной температтуре и атмосферном давлении приведены в справочной литературе. В основном спектры представлены графиками небольшого формата, что не всегда позволяет их использовать для количесственных расчетов.

ИК-спектры поглощения сжатого пропилена в газовой, жидкой фазе и в закритическом состоянии не исследованы.

В работе экспериментально получены спектры пропилена в интервалах волновых чисел от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>, давлений от 0,1 до 8 МПа и температур от 293 до 373 К. Толщина исследуемого слоя пропилена: для газовой фазы - 0,01 м, для жидкой – 0,0001 м.

По полученным спектрам поглощения рассчитаны спектральные коэффициенты поглощения (k, м<sup>-1</sup>). Спектральные коэффициенты поглощения в газовой и жидкой фазах и в закритическом состоянии при одном волновом числе  $\omega$ =2030 см<sup>-1</sup> показаны на рисунке.



при температурах: 1 - 293 К; 2 – 313 К;

3 – 333 К; 4 – 348 К; 5 – 358 К; 6 – 413 К; 7 – пограничная кривая

Результаты измерений характеризуют изменение спектральных коэффициентов поглощения пропилена в зависимости от температуры и давления. Они могут быть использованы для расчетов радиационного вклада в перенос теплоты.

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДНЫХ ФЕРРОИКАХ

# Е.А. Михалева<sup>1</sup>, И.Н. Флёров<sup>2</sup>

Институт инженерной физики и радиоэлектроники СФУ, Красноярск, Россия
 - ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

## katerina@iph.krasn.ru

В настоящее время активно ведутся теплофизические исследования различных веществ с целью поиска новых материалов, обладающих рядом полезных свойств, таких, например, как пиро- и пьезо- электричество и магнетизм, имеющих большое значение для развития промышленности, в том числе, микроэлектроники. Однако на этом пути существует достаточно много проблем, в частности, связанных с разработкой принципиально новых приемов охлаждения микросхем с выделением значительных количеств тепла.

Известно несколько методик понижения температуры в локальной области, но одним из наиболее эффективных в последнее время считается метод, основанный на калорических эффектах (КЭ), обратных пироэффектам, в твердых телах, связанных с изменением температуры и энтропии системы под влиянием внешнего поля (электрического, магнитного, механических напряжений). В зависимости от природы внешнего поля выделяют электро- (ЭКЭ), магнето- (МКЭ) и баро- (БКЭ) калорический эффекты.

Особый интерес представляют твердотельные материалы-хладагенты, для которых существует возможность параллельного или последовательного использования нескольких внешних полей, что приводит к увеличению совокупной калорической эффективности материала. Необходимо отметить, что максимальной величины КЭ достигают в области фазовых переходов. Богатый опыт теоретических и экспериментальных исследований позволил выделить семейство соединений-ферроиков (ферромагнетиков, сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков), физические характеристики которых позволяют реализовать все виды КЭ.

В настоящей работе представлены экспериментальная и расчетная, в рамках уравнения состояния, методики прямого и косвенного определения ЭКЭ, МКЭ и БКЭ. Выполнены приоритетные исследования КЭ в ряде ферроиков: ЭКЭ - NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, PbTiO<sub>3</sub> и TГС; МКЭ - La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. Установлено, что расчеты КЭ из уравнения состояния дают наиболее удовлетворительные результаты для сегнетоэлектриков, что связано с применимостью термодинамической теории фазовых переходов для систем с дальнодействующими силами. Значительные ЭКЭ и МКЭ в PbTiO<sub>3</sub> и La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> свидетельствуют о возможности создания на основе композитов (x)La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> - (1-x)PbTiO<sub>3</sub> эффективных твердотельных хладагентов, допускающих использование в качестве управляющих инструментов электрического и магнитного полей.

Полученные в работе сведения о температурных зависимостях теплоемкости и фазовых диаграммах температура-давление позволили исследовать барокалорическую эффективность изучаемых объектов. Оказалось, что в области низкотемпературного перехода сегнетоэлектрик NH4HSO4 обладает аномально большим интенсивным БКЭ. Проанализированы данные о напряженностях электрического и магнитного полей, а также величинах гидростатического давления, вызывающих одно и то же изменение температуры и энтропии в различных ферроиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2.) и РФФИ (грант 12-02-31253 мол\_а).

# АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

# Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.В. Пьянков, А.Н. Буданов, Е.Г. Лях, А.Г. Николаенко

# ЮЗГУ, кафедра ОиПФ, Курск, Россия

## melnikovga@mail.ru

B области настояшее время большой интерес специалистов В физики конденсированного состояния вызывают неупорядоченные конденсированные системы. Такие системы обладают рядом уникальных свойств, могут быть самой различной физической природы: металлические, полупроводниковые пленки, ядра тяжелых элементов, атмосферные явления и различные физико-химические процессы в природе и технике, связанные с кластерными образованиями К неупорядоченным системам относятся так же жидкости и аморфные твердые тела. Создание общей теории для таких систем остается актуальной проблемой современной физики [1,2].

Для описания физических свойств неупорядоченных систем, в частности жидкого состояния, с успехом применяются различные виды кластерных моделей, способные прогнозировать структурные, теплофизические и переносные свойства простых и многоатомных жидкостей и позволяют интерпретировать особенности инфракрасных спектров веществ и материалов [3].

Традиционные технологии опираются в основном на теплофизические свойства жидких веществ и материалов, однако дальнейший прогресс в прикладной области и в теории жидкого состояния не возможен без детального изучения микроструктуры и микродинамики вещества В настоящей работе авторы применили, разработанную ими ранее кластерную модель конденсированного состояния вещества [3,4] для описания акустических свойств жидких щелочных металлов как одноатомных модельных жидкостей и являющиеся важнейшими теплоносителями в энергетических установках. [5].

# МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ В ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛАХ

В неупорядоченных конденсированных средах в результате флуктуаций плотности формируются комплексные образования молекул – кластеры, обладающие определенным составом, характерной структурой и временем жизни. Кластеры формируются случайным образом и могут содержать в своем составе от нескольких до бесконечно большого числа частиц. В равновесном состоянии среды устанавливается распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них.

Авторами используется функция распределения величины  $x \ge 0$ , совпадающая по форме с Гамма-распределением, плотность вероятностей для которого определяется формулой [3,6]

$$f(x) = \frac{\lambda^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha - 1} e^{-\lambda x}, \qquad (1)$$

где  $\lambda$  – параметр масштаба ( $\lambda > 0$ ),  $\alpha$  – параметр формы, или порядок распределения ( $\alpha > 0$ ),  $\Gamma(\alpha)$  – Гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода).

В случае, когда параметр  $\alpha$  принимает целые значения m = 1, 2, 3, ..., Гаммараспределение называется распределением Эрланга, функция плотности вероятностейдля которого имеет вид

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

Предположив, что переменной величиной x является число частиц в кластере x = Z, который формируется случайным образом, распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц будет задаваться функцией плотности вероятностей:

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} \cdot Z^{m-1} \cdot e^{-\lambda Z}.$$
(3)

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

$$Z = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta, \qquad (4)$$

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

$$\overline{Z} = \int_{0}^{\infty} Z \cdot f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)!} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta.$$
<sup>(5)</sup>

Среднее квадратичное значение числа частиц в кластере будет вычисляться согласно формуле

$$\overline{\overline{Z}} = \sqrt{\overline{Z}^2} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)} \cdot \theta, \qquad (6)$$

Функция распределения f(Z) позволяет вычислить конфигурационную часть энтропии кластера, используя определение энтропии

$$S = -\int_{0}^{\infty} f(Z) \ln f(Z) dZ.$$
<sup>(7)</sup>

Распределение (3) обладает характерным 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 расположение частиц). В работах [3,4,6] нами было принято m=4. В общем случае параметры  $\lambda$  и m являются функциями параметров состояния вещества.

На рис. 1 представлена функция распределения f(Z) для жидкого лития для различных значений параметра  $\theta$ , соответствующего различным температурам при нормальном давлении. Максимумы представленных функций соответствуют числу частиц в наиболее вероятных кластерах.

Образование кластеров в конденсированных средах обусловлено существованием ближнего порядка в неупорядоченных системах и связано с процессами структурной перестройки в первой координационной сфере. Частицы первой координационной сферы являются основой формирования кластеров в жидкостях, поэтому число частиц в кластерах и зависимость их от параметров состояния должно коррелировать с первым координационным числом в веществе.


Рис. 1. Функция распределения кластеров по числу частиц в них содержащихся для жидкого лития при различных температурах

Значения параметра  $\lambda$  определяются коэффициентом молекулярной упаковки в первой координационной сфере [6]. Коэффициент молекулярной упаковки  $\eta$  определяется как отношение собственного объема молекулы  $U_{mol}$  к полному объему U, приходящемуся на одну частицу в веществе

$$\eta = \frac{\upsilon_{mol}}{\upsilon} = \frac{\pi \sigma_0^3}{6\upsilon} = \frac{1}{6} \pi \sigma_0^3 \rho_{\dot{a}t},$$
(8)

где  $\sigma_0$  – диаметр молекулы вещества,  $\rho_{at}$  – атомная плотность.

Коэффициенты упаковки для подавляющего большинства кристаллов лежат в пределах от 0.65 до 0.74 и близки к коэффициентам плотной упаковки шаров и эллипсоидов. Существование плотной упаковки в кристаллах и жидкостях вблизи точки плавления предполагает наличие высокого значения координационных чисел, от 10 до 14 [7].

Коэффициент молекулярной упаковки  $\eta$  в жидкостях не может превышать значения 0.74 вблизи температуры плавления вещества и ограничен его значением в критической точке. В работе [8] для коэффициента упаковки в критической точке для одноатомных жидкостей предлагается формула

$$\eta_c = \frac{1}{2} \left( 2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) = 0.1300 \tag{9}$$

В настоящей работе для оценки коэффициента атомной упаковки в жидких металлах в критической точке используется формула (8), записанная в виде

$$\eta_c = \frac{\pi \sigma_0^3}{6\nu_c},\tag{10}$$

где  $v_c$  – объем, приходящийся на частицу в критической точке жидкости.

Расчеты коэффициента атомной упаковки в критической точке по формулам (10) и (9) дают один и тот же результат, однако диаметры атомов  $\sigma_0$  для жидких щелочных металлов, определенные различными методами, колеблются довольно в широких пределах, поэтому коэффициент упаковки в критической точке, рассчитанный по формуле (10) для этих веществ лежит в пределах от 0.13 до 0.18.

В таблице 1 приведены данные для диаметров атомов щелочных металлов, полученные по их вязкости [9], которые отличаются от данных, полученных рентгенографическими методами [7], более того диаметры атомов в твердом и жидком состояниях различны.

Для калия  $\sigma_{\partial \hat{a}} = 4.62A$ ,  $\sigma_{a} = 4.79A$ , для натрия  $\sigma_{\partial \hat{a}} = 3.66A$ ,  $\sigma_{a} = 3.79A$ [7], поэтому расчет коэффициента атомной упаковки в критической точке оценивается с погрешностью порядка 5–6%. Коэффициент атомной упаковки при произвольных параметрах состояния в жидкостях определяется соотношением [4,6]

$$\eta = \eta_c \cdot \rho_* \tag{11}$$

где  $\rho_* = \rho/\rho_c$  – приведенная плотность,  $\rho$  – плотность жидкости,  $\rho_c$  – критическая

плотность вещества.

Представим параметр  $\theta = \lambda^{-1}$  в предложенном распределении (3) как разложение в ряд по величине  $\eta$  с граничным условием: при  $\eta \to 0$   $\theta \to 0$ , получим

$$\theta = a_1 \eta + a_2 \eta^2 + \dots + a_n \eta^n \tag{12}$$

Ограничиваясь членами второго порядка, и учитывая, что в критической точке минимальный кластер состоит из двух частиц, разложение (11) примет вид

$$\theta = \frac{\pi^2}{4} \eta \left( 1 + \eta \right) = \frac{\pi^2}{4} \eta \exp(\eta)$$
(13)

где  $\eta$  – коэффициент молекулярной упаковки, определяемый формулой (10). Полученное соотношение (13) позволяет вычислить наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\hat{Z} = \frac{3}{4}\pi^2 \eta \exp(\eta), \quad \hat{Z}_{\max} = 11.5$$
 (при  $\eta = 0.74$ ), (14)

среднее число частиц в кластере

$$\overline{Z} = 4\theta = \pi^2 \eta \exp(\eta), \quad \overline{Z}_{\max} = 15.3 \quad (\text{при } \eta = 0.74), \quad (15)$$

среднее квадратичное число частиц в кластере

$$\overline{\overline{Z}} = \sqrt{20}\theta = \sqrt{5}\frac{\pi^2}{2}\eta \exp(\eta), \quad \overline{\overline{Z}}_{\max} = 17$$
 (при  $\eta = 0.74$ ). (16)

В нашем предположении, что кластер формируется в основном из частиц первой координационной сферы с включением частиц из второй координационной сферы, следует, что среднее число частиц в кластере вблизи температуры плавления не превышает 16 частиц.

Согласно формуле (11) вблизи точки плавления в жидких щелочных металлах коэффициент атомной упаковки принимает значение 0.68–0.70, что соответствует коэффициенту упаковки для ОЦК-решетки. Подобный факт подтверждает выводы рентгенографических исследований о тенденции сохранять ближний порядок в жидких щелочных металлах при переходе через точку плавления [7].

Рентгенографические исследования жидких щелочных металлов показывают, что первый максимум на кривых распределения соответствует двум координационным сферам ОЦК-решетки с общим числом атомов Z=8+6=14 [7]. При плавлении этих металлов первая и вторая координационные сферы объединяются в одну координационную группу и образуют средний кластер в расплаве вблизи температуры плавления, на что указывают результаты наших расчетов и данные таблице 2.

Вещество	$m \cdot 10^{26}, kg$	$\rho_c, \frac{kg}{m^3}$ [10]	σ, A [9]	$v_{mol} \cdot 10^{30}, A^3$	$v_c \cdot 10^{30}, A^3$	η <sub>c</sub> (10)	Z <sub>c</sub> (15)	<i>T<sub>c</sub></i> , <i>K</i> [10]
Литий	1.153	100	3.10	15.59	115.3	0.1352	1.53	3800
Натрий	3.819	180	3.80	28.72	212.2	0.1353	1.53	2500
Калий	6.495	160	4.72	55.03	406.0	0.1355	1.53	2250
Рубидий	14.20	350	5.04	67.00	405.7	0.1651	1.92	2100
Цезий	22.08	430	5.44	84.25	513.5	0.1641	1.91	2050

Таблица 1. Структурные характеристики жидких щелочных металлов в критической точке

С повышением температуры в жидких щелочных металлах число частиц в среднем кластере уменьшается и в точке кипения становится равным 8-9 частиц при коэффициенте упаковки порядка 0.54. В критической точке среднее число частиц в кластере  $Z_c=1.5-2.0$  частицы.

# СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Различные термодинамические параметры, в том числе и скорость ультразвуковых волн, системы взаимодействующих частиц в конденсированной среде могут быть выражены через параметры парного потенциала взаимодействия. В классическом случае можно выделить три основных параметра: m – масса атома,  $R_c$  – равновесное расстояние между атомами,  $\varepsilon_0$  – глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия [11].

Для скорости ультразвуковых волн из перечисленных параметров можно составить комплекс

$$u_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{m}} \quad , \tag{17}$$

который имеет размерность скорости и определяет акустический параметр для конденсированных сред.

Приведенную скорость ультразвуковых волн  $u_* = u/u_o$  представим в виде соотношения

$$u_* = A \left(\overline{Z}_* - 1\right)^n , \qquad (18)$$

где  $\overline{Z}_* = \overline{Z}/\overline{Z}_c$  – приведенное среднее число частиц в кластере при температуре *T*,  $\overline{Z}_c$  – среднее число частиц в кластере в критической точке жидкости, *A* и *n* –эмпирические постоянные.

Скорость ультразвуковых волн в жидких щелочных металлах согласно формулам (17) и (18) можно вычислить согласно соотношению

$$u = A_{\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}} \left(\overline{Z}_* - 1\right)^n = A' \left(\overline{Z}_* - 1\right)^n , \qquad (19)$$

где соблюдены все ранее принятые обозначения физических величин.

Располагая надежными экспериментальными данными по скорости ультразвуковых волн и плотности [12–14] для жидкого лития на линии равновесия жидкость-пар были

определены постоянные A' и n в формуле (11). Постоянные оказались равными: A' = 2173 m/c, n = 0.35.

Для остальных щелочных металлов в пределах погрешностей 1-2% постоянная *n* принимает такие же значения, постоянная A' для каждого щелочного металла имеет свое значения и определяется глубиной потенциальной ямы  $\mathcal{E}$  парного потенциала взаимодействия между частицами.

Проверка полученного соотношения (19) для расчета скорости ультразвуковых волн во всем классе жидких щелочных металлов показала, что погрешность теоретических расчетов не выходит за рамки суммарной погрешности экспериментального определения величины U (см. табл. 2).

Оценка глубины потенциальной ямы  $\mathcal{E}$  теоретическими методами сильно зависит от вида выбранного потенциала взаимодействия.

В работах [15,16] получены параметры потенциала Морзе для ОЦК металлов, к которым относятся и щелочные металлы, в частности для натрия приводятся значения  $\varepsilon = D = 0.0633 \Im B(733.9K)$  [16] и  $\varepsilon = D = 0.0314 \Im B(364K)$  [15], которые сильно разнятся между собой.

В рамках разработанной методики представляется возможность оценки глубины потенциальной ямы  $\mathcal{E}$  в щелочных металлах по скорости ультразвуковых волн на основе значений постоянных A' и n. Объединяя формулы (17), (18) и (19) получим

$$\varepsilon_0 = m u_o^2, \tag{20}$$

где m- масса атома металла,  $u_0$ - скорость ультразвуковых волн, определяемая постоянной A' в формуле (19).

В работе [17] приводятся постоянные  $\varepsilon_0$  и  $\sigma_0$  степенного потенциала Ми для щелочных металлов, значения постоянной  $\varepsilon_0$  лежит в пределах от 4927К (для лития) до 2360К (для цезия).

Применение потенциала Морзе к описанию свойств щелочных металлов дает значение постоянной  $\varepsilon_0$  в пределах от 800К (для лития) до 520К (для цезия) [16]. Расчеты величины  $\varepsilon_0$  по теплоте сублимации дают значения 2333К (для лития) и 1116К (для цезия) [3]. Различие в оценках энергии парного взаимодействия  $\varepsilon_0$  между атомами в щелочных металлах, проведенное разными методами, значительное, поэтому вычисления величины  $\varepsilon_0$  по формуле (20) представляет несомненный интерес, как метод не зависящий от формы выбранного потенциала. В табл.2 приводятся значения постоянной  $\varepsilon_0$ , полученные по формуле (20), с использованием экспериментальных данных по скорости ультразвуковых волн.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кластерная модель неупорядоченной конденсированной системы частиц, разработанная авторами для жидких благородных газов и органических жидкостей, может быть применена для жидких щелочных металлов, в частности для расчета скорости ультразвуковых волн вдоль линии насыщения.

Полученные теоретические соотношения в рамках модели позволяют оценить энергию парного взаимодействия между частицами, не прибегая к конкретному виду потенциала межмолекуляного взаимодействия.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ №14 В37.21.0897

# Таблица 2. Структурные и акустические свойства жидких щелочных металлов на линии равновесия жидкость-пар

Т, К	$\rho, \frac{kg}{m^3}$	V, $A^3/molec$	η	Z	U, m/c					
	[10]		(11)	(15)	Расчет (11)	Экспер. [11–13]	$\delta, \%$			
<i>Li</i> , $T_{nn} = 453.7 \text{ K}$ , $T_{\kappa un} = 1615 \text{ K}$ , $u_0 = 1872 \text{ m/c}$ , $\varepsilon_0 = 2928 \text{ K}$										
500	514	22.43	0.695	13.73	4494	4489	+0.11			
600	503	22.92	0.680	13.24	4430	4430	0			
700	493	23.39	0.666	12.80	4371	4371	0			
800	483	23.87	0.653	12.37	4312	4312	0			
900	473	24.38	0.639	11.95	4253	4253	0			
1000	463	24.90	0.626	11.55	4295	4294	+0.11			
1100	452	25.51	0.611	11.10	4128	4134	-0.15			
1600	401	28.75	0.542	9.20	3819	_	_			
<b>Na</b> , $T_{n.r.} = 371.0 \text{ K}$ , $T_{\kappa u.r.} = 1151.2 \text{ K}$ , $u_0 = 1047 \text{ m/c}$ , $\varepsilon_0 = 3034 \text{ K}$										
373	926	41.24	0.696	13.78	2517	2517	0			
423	915	41.74	0.688	13.50	2497	2497	0			
473	903	42.29	0.679	13.21	2475	2466	+0.32			
518	870	43.90	0.654	12.41	2415	2441	-1.10			
1500	659	57.95	0.496	8.02	2015	_	_			
<b>К</b> , <i>Т</i> <sub>пл.</sub> =.	336.4 К, Т <sub>к</sub>	ип.=1032.2 К,	$u_0 = 773$	$3 m/c, \varepsilon_0$	= 2812 <i>K</i>		1			
343	830	78.25	0.703	14.01	1870	1873	-0.16			
386	817	79.50	0.692	13.64	1850	1847	+0.19			
496	790	82.22	0.669	12.89	1809	1787	+1.25			
536	781	83.16	0.662	12.64	1795	1769	+1.50			
1000	672	96.65	0.569	9.92		_	_			
<b><i>Rb</i></b> , <i>T</i> <sub><i>n</i>л</sub> =	312.7 К, Т	<sub>kun.</sub> =959.2 K,	и	$a_0=525 m/c$ ,	$\varepsilon_0 = 2836$	δK				
316	1470	96.60	0.694	13.68	1244	1249.9	-0.48			
357	1451	97.86	0.685	13.39	1233	1231.4	+0.17			
393	1435	98.95	0.677	13.14	1224	1221.5	+0.18			
452	1408	100.8	0.665	12.74	1208	1197.9	+0.85			
481	1394	101.9	0.658	12.51	1199	1186.5	+1.07			
518	1377	103.1	0.650	12.27	1189	1171.3	+1.55			
950	1179	120.4	0.557	9.57	1070	-	_			
Cs, $T_{n.}=301.8 \text{ K}$ , $T_{\kappa u.}=943.0 \text{ K}$ , $u_0=410 \text{ m/c}$ , $\varepsilon_0=2690 \text{ K}$										
308	1832	120.5	0.699	13.87	977.2	980.8	-0.37			
349	1809	122.1	0.691	13.58	968.9	967.0	+0.19			
395	1782	123.9	0.680	13.23	958.6	955.1	+0.37			
443	1755	125.8	0.670	12.90	948.7	940.0	+0.92			
481	1733	127.4	0.661	12.63	940.5	928.1	+1.35			
520	1711	129.0	0.653	12.37	932.4	913.0	+2.10			
900	1495	147.7	0.570	9.95	850.0	—	—			

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Элиот Р., Крамхансл Дж., Лис П. Теория и свойства неупорядоченных материалов. Мир. М. (1977). 248 С.
- 2. Лившиц И.М., Градескул С.А., Пастур Л.М. Введение в теорию неупорядоченных систем. Мир. М. (1982). 358 С.
- 3. Мельников Г.А. Кластерная модель и релаксационные процессы в конденсированных средах. КГУ. Курск. (2010). 160 С.
- 4. Мельников Г.А., В.Н.Вервейко, Ю.Ф. Мелихов, М.В Вервейко, А.В.Полянский Кластерная модель и ИК-спектры жидкостей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки», 2011. №3(42). С.108–123.
- 5. Благовещенский Н.М., Морозов В.А., Новиков А.Г. и др. Изучение микродинамики жидкого лития и расплава лития-водород методом неупругого рассеяния нейтронов// Кристаллография. 2007. Т.52. С. 481–486.
- Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф., Вервейко М.В., Полянский А.В. Теплоемкость и упругие характеристики одноатомных и органических жидкостей с учетом образования кластеров // Теплофизика высоких температур. 2012. Т.50. №2. С. 233–239.
- Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М. Высшая школа. 1980. –328 С.
- 8. Shinomoto S. // J. Stat. Phys. 1983. 32. P. 102.
- 9. Постовалов Н.В., Романов Е.Н., Кондратьев В.П., Кононенко В.И. Теория переноса в жидких металлах. Расчет динамической вязкости // Теплофизика высоких температур. 2003. Т.41. №6. С. 860–869.
- 10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 С.
- 11. Смирнов Б.М. Скейлинг в атомной и молекулярной физике // Успехи физических наук. 2001. Том 171. № 12. С.1291–1315.
- 12. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука. 1980. 296 С.
- 13. Kim M.G., Kemp K.A., Letcher Ultrasonic measurement in liquid alkali metals // J. Acoust. Soc. Amer. 1971. V. 49. №3(Part 2). P. 706–712.
- 14. Новиков И.И. Избранные труды / Под редакцией В.В. Рощупкина. М.: Физматлит. 2007. 320 С.
- 15. Искаков Б.М., Сулейменова Ж.К., Шамбулов Н.Б. Определение параметров потенциала Морзе // Известия НАН РК. Серия физико-математическая. 2009. №1. С. 40–44.
- Girifalcja L.A., Weizer V.G. Application of Morse potential function to cubic metals // Phys. Rev. 1959. V.114. P. 687–690.
- 17. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика твердого тела. 2004. Т.46. Вып.5. С. 924–937.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

## А.А. Никитин

## ИХиБТ, Санкт-Петербург, Россия

### andyquest@mail.ru

Необходимость экономии энергии характерна для нашей повседневной жизни. Одним из устройств, способных внести существенный вклад в экономию энергии, является тепловой насос. Повышение потенциала (температуры) низкопотенциального тепла позволяет привлечь «новые» источники, такие как окружающий воздух, а также сбросное тепло, которое нельзя было использовать из-за его низкой температуры. Тепловой насос существенно расширяет возможности применения низкопотенциальной энергии за счет затраты некоторой доли энергии, полностью превращаемой в работу

Принцип действия теплового насоса аналогичен работе бытового холодильника. В холодильнике тепло от охлаждаемых продуктов отбирается посредством испарителя и через конденсатор отводится в помещение. При работе теплового насоса тепло отбирается из окружающей среды и подается в систему отопления.

Для рационального использования тепла окружающей среды в качестве источников тепла в распоряжении имеются грунт, вода и окружающий воздух. Все они накапливают солнечную энергию, в результате чего посредством этих источников тепла косвенно используется солнечная энергия. Для практического использования этих источников тепла необходимо принять во внимание следующие критерии:

- достаточное наличие,
- как можно более высокая аккумулирующая способность,
- как можно более высокий уровень температур,
- достаточная регенерация,
- экономичное получение,
- низкие затраты на техническое обслуживание.

Воздух как источник тепла наиболее прост в использовании, имеется повсюду и в неограниченном количестве. При этом в большинстве случаев можно использовать только наружный воздух. Использование внутреннего воздуха зданий в качестве источника тепла для отопления жилых сооружений, как правило, исключается. Это целесообразно лишь в особых случаях, например, при промышленном использовании тепла отходящих газов. Однако, температура наружного воздуха не стабильна и сильно подвержена сезонным колебаниям. А эффективность работы теплового насоса существенно снижается с понижением температуры низкопотенциального источника теплоты ниже 0 °C. Поэтому, использование наружного воздуха в качестве источника теплоты приемлемо далеко не во всех климатических зонах.

Ближайший водоём – идеальный источник низкопотенциального тепла для теплового насоса. При использовании в качестве источника тепла воды озера или реки контур системы теплосбора укладывается на дно. Вода озера или реки отвечает всем требованиям. предъявляемым к среде, используемой в качестве источника низкопотенциальной «высокая» температура теплоты \_ окружающей среды (температура воды в водоеме зимой всегда положительная), у воды высокая удельная теплоёмкость и скрытая теплота кристаллизации, что позволяет получить высокий коэффициент преобразования тепловой энергии в тепловом насосе. Кроме этого, температура воды в водоёмах, не так сильно подвержена сезонным колебаниям температуры, как температура уличного воздуха, что позволяет обеспечить стабильную работу теплонасосной системы в целом на протяжении всего отопительного периода. К недостаткам водоёмов, как источников низкопотенциальной теплоты, можно отнести их доступность, ведь не всегда вблизи здания, использующего в качестве системы отопления тепловой насос, расположен водоём, озеро, или протекает река.

Кроме уличного воздуха и водоёмов в качестве источника низкопотенциальной теплоты можно использовать грунт поверхностных слоёв Земли. Грунт обладает способностью аккумулировать солнечную энергию в течение длительного периода времени, что обеспечивает сравнительно равномерную температуру источника тепла в течение года и, тем самым, высокий к.п.д. работы теплового насоса. Температура в верхних слоях почвы меняется в зависимости от сезона. Ниже границы замерзания эти температурные колебания значительно снижаются, а на глубине более 15 метров и вовсе не оказывают влияния на температурное поле грунта (рис.1).





Накопленное в грунте тепло извлекается посредствам горизонтально проложенных геотермальных теплообменников, называемых также земляными коллекторами, или посредствам вертикально проложенных теплообменников, так называемых земляных зондов.

Горизонтальный теплообменник устраивается, как правило, рядом с домом на небольшой глубине (но ниже уровня промерзания грунта в зимнее время) (рис. 2). Использование горизонтальных грунтовых теплообменников ограничено размерами имеющейся площадки. Если система с горизонтальным грунтовым теплообменником используется только для получения тепла, то для ее эффективной эксплуатации необходимы достаточные теплопоступления с поверхности земли от солнечной

радиации. По этой причине поверхность выше теплообменников не должна находиться в тени, её не рекомендуется засаживать деревьями и кустами, застраивать зданиями и сооружениями.



Рис.2 Тепловой насос с горизонтальным теплообменником

Вертикальные грунтовые теплообменники позволяют использовать низкопотенциальную тепловую энергию грунтового массива, лежащего ниже нейтральной зоны (15-20 м от уровня земли) (рис. 3). Системы с вертикальными теплообменниками не требуют участков большой площади и не зависят от интенсивности солнечной радиации, падающей на поверхность грунта. Вертикальные грунтовые теплообменники эффективно работают практически во всех видах геологических сред, за исключением грунтов с низкой теплопроводностью, например, сухого песка или сухого гравия.



Рис.2 Тепловой насос с вертикальным теплообменником.

В виду относительного постоянства температурного поля грунта, а тек же в виду его доступности для использования в качестве источника низкопотенциальной теплоты, именно геотермальные тепловые насосы получили широкое распространение в

коттеджном строительстве. Несмотря на очевидные преимущества перед другими источниками низкопотенциальной теплоты, грунт имеет и свои недостатки. Эффективность работы системы теплосбора от грунта сильно зависит от его теплофизических характеристик – удельной теплоёмкости, теплопроводности, влажности грунта, насыщенности грунтовыми водами, а так же от выбранного режима работы системы теплосбора.

В настоящее время все известные фирмы производители тепловых насосов, такие как Viessmann, Buderus, Nibe, в своих инструкциях по проектированию и расчёту теплонасосных систем рекомендуют принимать ориентировочный удельный тепловой поток от грунта к геотермальному теплообменнику в диапазоне от 20 до 80 Вт на погонный метр теплообменника. [1]. При этом в другой литературе [2] приводятся значения намного выше – до 150 Вт/м, а другие авторы [3] наоборот приводят более низкие значения – 20-30 Вт/м. В связи с таким значительным разбросом значений удельного теплового потока к геотермальному теплообменнику, проектировщикам приходится использовать завышенные коэффициенты запаса мощности, что приводит к перерасходу материалов и затрат на работы. Если десять лет назад тепловые насосы применялись в основном в коттеджном строительстве и их мощность составляла 10-30 кВт, а завышенный коэффициент запаса мощности не вносил существенного вклада при формировании капитальных затрат, то в последнее время к геотермальным тепловым насосам, как источнику тепла, стали проявлять интерес промышленные и крупные коммерческие предприятия. Мощность теплонасосных установок таких предприятий составляет сотни киловатт, и вопрос оптимизации при проектировании геотермальных теплообменников становится всё более актуален.

В связи с этим на кафедре физики Института Холода и Биотехнологий, используя накопленный опыт в области теплофизических измерений, планируется разработать более точные методики расчёта тепловых потоков к грунтовым теплообменникам. В процессе исследований будут решены следующие научно-технические задачи:

• проанализированы отечественный и зарубежный опыт использования низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоев Земли для целей теплоснабжения;

• разработан комплекс математических и компьютерных моделей нестационарного пространственного теплового режима грунтового массива систем сбора тепла поверхностных слоев Земли, в том числе и моделей учитывающих фазовые переходы поровой влаги в грунте при многолетней эксплуатации геотермальных теплонасосных систем теплохладоснабжения;

• разработан новый метод расчёта геотермальных теплообменников с применением средств измерения теплофизических свойств грунтов, непосредственно учавствующих в процессе теплообмена с тепловым насосом.

• с помощью разработанного метода провести комплекс численных экспериментов по выявлению оптимальной конфигурации геотермальных теплонасосных систем теплохладоснабжения и изучить влияние теплотехнических параметров грунта и конструктивных особенностей систем теплосбора.

### Список литературы

1. Vissmann «Инструкция по проектированию», VITOCAL 300/350, Тепловые насосные установки.

2. Васильев Г.П. Теплохладоснабжение зданий и сооружений с использованием низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоёв земли. Москва, издательский дом «Граница», 2006г.

3. Никитин А.А., Крылов В.А. Геотермальный теплообменник теплового насоса PROCEEDINGS of the XVII NATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION FPEPM 2012 с. 213 – 217.

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ R218, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

### А.А. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков

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

### rykov-vladimir@rambler.ru

В настоящее время важное значение имеет изучение и расчет термодинамических свойств озонобезопасных хладонов, в частности хладона R218. Актуальность построения нового уравнения состояния R218 обусловлена рядом обстоятельств. Во-первых, это появление новых данных о термических свойствах R218 [1], во-вторых, известные уравнения состояния R218 или не учитывают особенности поведения вещества в соответствии с современной теорией критических явлений, или, хотя и передают характер поведения жидкости в критической области в соответствии с требованиями масштабной теории (МТ) [2], но их рабочая область существенно уступает рабочей области единых аналитических уравнений состояния [3]. В данной работе предложено уравнение состояния R218, лишенное этого недостатка.

Предложенное уравнение состояния R218 разработано на основе свободной энергии Гельмгольца  $F(\rho, T)$ :

$$F(\rho, T) = RT_{c}f(\omega)\sum_{i=0}^{n_{1}}\sum_{j=1}^{n_{2}}u_{ij}f_{ij}(t)|\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_{i}/\beta}a_{i}(x) + F_{0}(T) + RT\ln\rho + RT\omega\sum_{i=1}^{n_{3}}\sum_{j=0}^{j_{3}(i)}C_{ij}\tau_{1}^{j}(\Delta\rho)^{i}.$$
(1)

Здесь  $\rho$  – плотность; T – абсолютная температура;  $\omega = \rho / \rho_c$ ;  $\Delta \rho = \omega - 1$ ;  $t = T / T_c$ ;  $\tau = t - 1$ ;  $\tau_1 = 1/t - 1$ ;  $T_c$  – критическая температура;  $\rho_c$  – критическая плотность;  $f(\omega)$  и  $f_{i,j}(t)$  – сглаживающие функции;  $\alpha$  и  $\gamma$  – критические индексы изохорной теплоемкости  $C_v$  и изотермической сжимаемости  $K_T$ , соответственно;  $\beta$  и  $\delta$  – критические индексы кривой сосуществования и критической изотермы, соответственно; R – газовая постоянная;  $F_0(T)$  – идеально-газовая составляющая свободной энергии;  $x = \tau / |\Delta \rho|^{1/\beta}$  – масштабная переменная.

Критические индексы α, β, γ и δ связаны между собой равенствами Гриффитса:

$$2 - \alpha = \beta \delta + \beta \quad \text{и} \quad \gamma = \beta \delta - \beta. \tag{2}$$

В [4], на примере описания равновесных свойств аргона, показано, что уравнение состояния, разработанное на основе свободной энергии (1), с заданной малой погрешностью описывает экспериментальные данные (как термические, так и калорические) в регулярной части термодинамической поверхности, на линии фазового равновесия в интервале температур от тройной точки  $T_{\rm rp.r.}$  до критической  $T_{\kappa}$ , в окрестности критической точки и метастабильной области.

Термическое уравнение состояния, рассчитанное на базе выражения свободной энергии Гельмгольца (1) имеет следующий вид:

$$Z(\rho,T) = 1 + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta \rho)^i (i\omega + \Delta \rho) + (\omega/t) \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta \rho|^{\delta + \Delta_i / \beta} g_i(x,\omega)$$
(3)

где

$$g_i(x) = f(\omega)sign(\Delta \rho)h_i(x) + f'(\omega)a_i(x)\Delta \rho$$
.

Здесь Z – сжимаемость;  $h_i(x)$  – масштабные функции химического потенциала.

Сглаживающие функции  $f(\omega)$  и  $f_{ij}(t)$  в (1), (3) описываются следующими зависимостями:

$$f(\omega) = \left[ (1 - \omega^{n_4})^{n_5} - 1 \right]^{n_6}, \quad f_{ij}(t) = 1/t^{n_{ij}} \quad .$$
(4)

Структура уравнения состояния (3), с учетом (4), позволяет удовлетворить ряду требований, традиционно предъявляемых к единым уравнениям состояния: во-первых, обеспечить предельный переход при  $\rho \rightarrow 0$  и р $\rightarrow 0$  к уравнению состояния идеального газа; во-вторых, выполнить правило Планка-Гиббса; в-третьих, обеспечить выполнение равенства химических потенциалов  $\mu^-(T_s)$  и  $\mu^+(T_s)$  на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения; в-четвертых, удовлетворить критическим условиям

$$\left(\frac{\partial^{n} p}{\partial^{n} \rho}\right)_{\rho = \rho_{c}, T = T_{c}} = 0$$
(5)

где n = 1, 2, 3, 4.

С целью учесть особенности поведения равновесных свойств R218 в околокритической области, масштабные функции  $a_i(x)$  в (1) рассчитаны на основе следующих степенных зависимостей:

$$a_i(\tilde{x}) = \sum_i A_i(\tilde{x} + x_i)^{2-\alpha+\Delta_i} + \sum_i B_i(\tilde{x} + x_i)^{\beta\delta+\Delta_i} + \sum_i C_i(\tilde{x} + x_i)^{\gamma+\Delta_i} + D_i.$$
 (6)

В данной работе использованы следующие масштабные функции  $a_i(\tilde{x})$ :

$$a_{o}(x) = A_{1} \left[ (x+x_{1})^{2-\alpha} - \frac{x_{1}}{x_{2}} (x+x_{2})^{2-\alpha} \right] + B_{1} (x+x_{3})^{\gamma} + C_{1},$$

$$a_{1}(x) = A_{2} \left[ (x+x_{4})^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{4}}{x_{5}} (x+x_{4})^{2-\alpha+\Delta} \right] + B_{2} (x+x_{6})^{\gamma+\Delta} C_{2}$$

$$a_{2}(x) = A_{3} \left[ (x+x_{7})^{2-\alpha+\Delta_{2}} - \frac{x_{7}}{x_{8}} (x+x_{8})^{2-\alpha+\Delta_{2}} \right] + C_{3}$$
(7)

$$a_{3}(x) = A_{4}(x + x_{9})^{\gamma + \Delta_{3}} + C_{4}$$
$$a_{5}(x) = A_{5} \left[ \left( x + x_{10} \right)^{\gamma + \Delta_{4}} - \left( x + x_{11} \right)^{\gamma + \Delta_{4}} \right] + C_{5}$$

где  $\Delta_2 = \gamma - \alpha$ ;  $\Delta_3 = \Delta_4 = \gamma + \beta - 1$ ;  $A_3 = A_4 = A_5 = 1$ . Коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$  находятся из равенств:

$$A_{1} = -\frac{k\gamma(\gamma - 1)}{2\alpha b^{2}(2 - \alpha)(1 - \alpha)(1 - x_{1} / x_{2})},$$
(8)  

$$A_{2} = -\frac{k(\gamma + \Delta)}{2b^{2}(2 - \alpha + \Delta)(1 - \alpha + \Delta)(1 - x_{4} / x_{5})},$$

$$B_1 = B_2 = \frac{1}{2k}$$

Здесь

$$k = [(b^2 - 1)/x_o]^{\beta}, b^2 = (\gamma - 2\beta)/[\gamma(1 - 2\beta)].$$

Постоянные  $C_i$ , входящие в масштабные функции (7), находятся из равенства  $(2-\alpha+\Delta_i)a_i(x=-x_0)+x_0a_0(x=-x_0)=0.$ 

Для того, чтобы термическое уравнение состояния (3) передавало равновесные свойства R218 в соответствии с требованиями МТ, коэффициенты  $C_{i,j}$  выбирались таким образом, чтобы выполнялись равенства (5) и соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\nu \to \nu_{\kappa}, T \to T_{\kappa}} \approx A |\tau|^{\gamma} .$$
<sup>(9)</sup>

С учетом (5) и (9) уравнение состояния (3) принимает вид:

$$Z(\rho,T) = 1 + \omega y_{1} + \omega^{2} y_{1}^{'} + \omega(\omega y_{2} + y_{2}^{'})C_{10} + \omega(\omega y_{6} + y_{3}^{'})C_{20} + \omega \sum_{i=0}^{n_{3}} C_{i0}(\Delta\rho)^{i-1}(i\omega + \Delta\rho) + \omega \tau_{1}(2\omega - 3)C_{11} + \omega^{2} \tau_{1}(3\omega - 4)C_{21} + \omega \tau_{1} \sum_{i=3}^{n_{3}} C_{i1}(\Delta\rho)^{i-1}(i\omega + \Delta\rho) + \omega + \omega \sum_{i=0}^{n_{3}} \sum_{j=2}^{j_{3}(i)} C_{ij} \tau_{1}^{j}(\Delta\rho)^{i-1}(i\omega + \Delta\rho) + \omega t^{-1} \times \sum_{i=0}^{n_{1}} \sum_{j=0}^{n_{2}} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta\rho|^{\delta + \Delta_{i} / \beta} (f(\omega)sign(\Delta\rho)h_{i}(x) + f'(\omega)a_{i}(x)\Delta\rho).$$
(10)

где функции y<sub>1</sub>, y<sub>2</sub> и y<sub>3</sub> описываются зависимостями:

$$y_1 = -15, 4/12 + 5, 8/12\Delta\rho - 1, 1/6(\Delta\rho)^2 + 0, 05(\Delta\rho)^3,$$
  

$$y_2 = 5 - 4\Delta\rho + 3(\Delta\rho)^2 - 2(\Delta\rho)^3 + (\Delta\rho)^4,$$
  

$$y_3 = 4 - 3\Delta\rho + 2(\Delta\rho)^2 - (\Delta\rho)^3 + (\Delta\rho)^5.$$

Для хладона R218 имеется экспериментальная информация об изохорной теплоемкости, полученная на прецизионной установке УНТО-1 (производства НПО "Дальстандарт", Хабаровск) в критической области [5]. Поэтому важное значение имеет то, что при поиске коэффициентов единого уравнения состояния (10), использовано выражение для изохорной теплоемкости:

$$C_{\nu} = -RT\omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=2}^{j_3(i)} C_{ij} j(j-1) t^{-2} \tau_1^{j-2} (\Delta \rho)^i - Rf(\omega) t \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} |\Delta \rho|^{\frac{-\alpha + \Delta_i}{\beta}} [a_i(x) f_{ij}'(t) |\Delta \rho|^{2/\beta} + 2a_i'(x) f_{ij}'(t) |\Delta \rho|^{1/\beta} + a_i''(x) f_{ij}(t)] - C_{\nu}^o(T).$$
(11)

которое в соответствии с требованиями МТ воспроизводит особенности критической области.

Коэффициенты  $C_{ij}$  и  $u_{ij}$  уравнения (1) определяются на массиве экспериментальной информации [1, 5-12] из условия минимума функционала

$$\Phi = \Phi_p + \Phi_{C_v} + \Phi_{p_s} + \Phi_{\mu^{-,+}} + \Phi_{C_p}$$
(12)

Здесь  $\Phi_p, \Phi_{C_v}, \Phi_{p_s}, \Phi_{\mu^{-,+}}, \Phi_{C_p}$  - слагаемые функционала (12) соответственно

минимизирующие погрешность описания  $p-\rho-T$  - данных, изохорной теплоемкости  $C_v$ , давления на линии насыщения, выполнение требования равенства химических потенциалов на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения, теплоемкости на жидкостной ветви линии насыщения.

Для расчета идеально-газовых составляющих термодинамических функций использовано уравнение для идеально-газовой составляющей изобарной теплоемкости, предложенное в [6]:

$$C_p^o = 0,1170 + 2,908 \cdot 10^{-3} T - 2,226 \cdot 10^{-6} T^2$$
, кДж/(кг·К)

В результате минимизации функционала (12) получены следующие значения параметров единого неаналитического уравнения (10):

R=44,221 Дж/(κΓ ·K); T<sub>κ</sub>=345,05 K;  $ρ_{\kappa}$ =628 κΓ/м;  $p_{\kappa}$ = 2.67711MΠa;  $x_0$ =0,23;  $x_1$ =0,6952;  $x_2$ =1,4268;  $x_3$ =0,8733;  $x_4$ =0,7252;  $x_5$ =1,4268;  $x_6$ =0,8733;  $x_7$ =0,9;  $x_8$ =1,1;  $x_9$ =1,0;  $x_{10}$ =0,9;  $x_{11}$ =1,3;  $n_1$ =4;  $n_2$ =2;  $n_3$ =13;  $n_4$ =2;  $n_{10}$ =1;  $n_{11}$ =2;  $n_{12}$ =3;

C<sub>31</sub>=-1.6250878050583; C<sub>41</sub>=0.35998086137849; C<sub>51</sub>=-1.6805859838012;

C<sub>61</sub>=-3.7930608976438; C<sub>71</sub>=8.2455342808082; C<sub>81</sub>=1.0359462441737;

 $C_{91}$ =-5.9061181154283;  $C_{10,1}$ =1.8157562630656;  $C_{11,1}$ =-0.14147535672278;

 $C_{12,1}=0.17546209819557; C_{6,0}=-0.28768073830213; C_{7,0}=0.12985533513351;$ 

 $C_{8,0} = 0.81203973880224; C_{9,0} = -0.055521848806045; C_{10,0} = -0.49861088042996;$ 

 $C_{11,0} = 0.33084617431164; C_{12,0} = 0.041412023307380; C_{12} = -3.7289963092155;$ 

 $C_{13}\!\!=\!\!4.8102270237754; C_{22}\!\!=\!\!-0.63649096125010; C_{23}\!\!=\!\!-3.0647266326409;$ 

С<sub>10</sub>=0.023664859108753; С<sub>20</sub>=0.055714435754828  $\,u_{ij}$ = 0 при і ≥1, ј≥1; α=0,118; β=0,321

(критические индексы γ и δ устанавливались из (2)).

Среднеквадратические отклонения рассчитанных по единому неаналитическому уравнению состояния (10) и экспериментальных данных [1,5-12] составили: плотности в однофазной области –  $\delta \rho = 0.32\%$ ; давления в однофазной области -  $\delta \rho = 0.5\%$ ; изохорной теплоемкости –  $\delta C_v = 0.6\%$ ; плотности на паровой ветви линии насыщения –  $\delta \rho^- = 0.7\%$ ; плотности на жидкостной ветви линии насыщения –  $\delta \rho^+ = 0.14\%$ ; "кажущейся" теплоты парообразования –  $\delta r^* = 0.38$  %; теплоемкости насыщенной жидкости –  $\delta C_x = 1,1\%$ ; изобарной теплоемкости –  $\delta C_p = 2,4\%$ ; скорости звука – δw=2,2%. Отклонения значений плотности, рассчитанных по уравнению состояния (10), от экспериментальных данных [7] представлены на рис.1, 2, 3. В целом, погрешность описания плотности соответствует экспериментальной. Так, в диапазоне температур от 133,15 К до 313,15 К (плотность R218 при этом менялась от 3,2  $\rho_c$  до 2,08 р<sub>c</sub>) среднеквадратическое отклонение є<sub>p</sub> значений плотности, рассчитанных по уравнению (10), от опытных данных [7] составляет 0,04%. Значение  $\varepsilon_n$  при сравнении значений плотности, рассчитанных по уравнению (10) с опытными данными [1] равно 0,2%. Единое уравнение состояния (10) не только качественно, но и количественно верно передает поведение изохорной теплоемкости в окрестности критической точки (см. рис.3): отклонение расчетных значений  $C_v$  от экспериментальных данных [5] не превышает 1,2%, за исключением одной точки. Максимальное отклонение значений изобарной теплоемкости C<sub>p</sub>, рассчитанных по единому уравнению состояния данной работы, от опытных данных [10] не превышает 6%. Среднеквадратическое отклонение значений "кажущейся" теплоты парообразования  $r^*$ , рассчитанных по уравнению состояния (10) данной работы, от опытных данных [5] составляет 0,12%. Экспериментальные данных о  $C'_x$  [6] описываются предложенным уравнением состояния со среднеквадратическим отклонением 1,1%.

Минимизируемый функционал (6) содержит слагаемое  $\Phi_{\mu}$  которое «отвечает», как выше отмечено, за выполнение равенства химических потенциалов  $\mu^-$  и  $\mu^+$  на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения. Таким образом, в рамках данного подхода требование

$$\mu^{-}(T_{s}) = \mu^{+}(T_{s}) \tag{13}$$

выполняется на дискретном множестве точек линии фазового равновесия жидкостьпар. Точность выполнения требования равенства химических потенциалов контролировалась путем расчета фугитивности (летучести) для каждой опорной точки  $\mu_i^{\pm}$  из опорного массива опытных данных. Фугитивность рассчитывалась по формуле

$$f^* = 1 - \exp\left[\frac{\mu^+ - \mu^-}{RT}\right],$$
 (14)

где *R* – газовая постоянная.

Из рис.5 видно, что от тройной точки до критической равенство (13) выполняется с удовлетворительной точностью (максимальное значение фугитивности (14) не превышает 0,48%).

Проведенный выше анализ предложенного в работе уравнения состояния хладона R218 позволяет сделать вывод о том, что это уравнение может быть рекомендовано для расчета точных таблиц равновесных свойств R218, как в регулярной части термодинамической поверхности, так и окрестности критической точки.





Рис.1. Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от опытных данных [7]. Квазиизохоры 1 – 1377 кг/м<sup>3</sup>, 2 – 1326 кг/м<sup>3</sup>, 3 – 1280 кг/м<sup>3</sup>, 4 – 1220 кг/м<sup>3</sup>, 5 – 1137 кг/м<sup>3</sup>, 6 – 1104 кг/м<sup>3</sup>, 7 – 1003 кг/м<sup>3</sup>, 8 – 928 кг/м<sup>3</sup>, 9 – 884 кг/м<sup>3</sup>, 10 – 706 кг/м<sup>3</sup>, 11 – 296 кг/м<sup>3</sup>, 12 – 171,5 кг/м<sup>3</sup>, 13 – 64,6 кг/м<sup>3</sup>.



Рис.2. Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от опытных данных [7]. Изотермы: 1 - 133,15 К, 2 - 153,15 К, 2 - 173,15 К, 4 - 193,15 К, 5 - 213,15 К, 6 - 233,15 К, 7 - 253,15 К, 8 - 273,15 К, 9 - 293,15 К, 10 - 303,15 К.



Рис.3. Отклонения значений давления в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от опытных данных [7]. Изотермы: 1 – 133,15 К, 2 – 153,15 К, 2 - 173,15 К, 4 – 193,15 К, 5 - 213,15 К, 6 – 233,15 К, 7 – 253,15 К, 8 - 273,15 К, 9 – 293,15 К, 10 – 303,15 К.



Рис.4. . Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от опытных данных [1]. Квазиизохоры 1 – 1205 кг/м<sup>3</sup>, 2 – 1347 кг/м<sup>3</sup>, 3 – 1428 кг/м<sup>3</sup>, 4 – 1496 кг/м<sup>3</sup>, 5 – 1546 кг/м<sup>3</sup>, 6 – 1613 кг/м<sup>3</sup>, 7 – 1687 кг/м<sup>3</sup>, 8 – 1746 кг/м<sup>3</sup>, 9 – 1795 кг/м<sup>3</sup>.



Рис.5. Отклонения значений  $C_V$  хладона 218, рассчитанных соответственно по единому уравнению состояния (10) от опытных данных: 1–806 кг/м<sup>3</sup> [5]; 2–503 кг/м<sup>3</sup> [5]; 3–685 кг/м<sup>3</sup> [5]; 4–995 кг/м<sup>3</sup> [6]; 5–377 кг/м<sup>3</sup> [6].



Рис.4. Значения фугитивности, рассчитанные на дискретном множестве точек линии насыщения по соответствующему уравнению состояния или термодинамическим таблицам: 1 – [3]; 2 – [7]; 3 – [6]; 4 – по уравнению состояния данной работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Klomfar J., Součková M, Pátek J. Experimental study of  $p-\rho-T$  relationship of compressed liquid phase for octafluoropropane and two near azeotropic ternary HFC/HC mixtures//J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57. P. 1627–1634

2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. –М.: Мир.-1980.-298 с.

3.Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R-218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160 ...470 К и давлений 0,001...70 МПа. ГСССД 211-05. Деп. в ФГУП "Стандартинформ" 08.12.2005 г., № 813-05 кк.

4. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.

5.Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область//Автореф.дис. ... канд.техн.наук.Л.:ЛТИХП,1988. -18с.

6.Рябушева Т.И. Исследование изохорной теплоемкости холодильных агентов: Дис. ... канд.техн.наук. Л., 1979.С.189.

7.Барышев В.П. Комплексное исследование теплофизических свойств фреона - 218//Дис. ... канд. техн. наук. Л., 1981.С.204.

8.Brown I.A. Physical properties of perfluoropropane//J. Chem. Eng. Data. 1963. Vol. 8, № 11. P.106-108.

9.Fang F., Ioffe J. Thermodynamic properties of perfluoropropane//J. Chem. Eng. Data. 1966. Vol. 11, № 3. P.376-379.

10.Pace E.L., Plaush A.C. Thermodynamic properties of octafluoropropane from  $14^{\circ}$ K to its normal boiling point. An estimates of the barrier to internal rotation from the entropy and heat capacity of the gas//J.Chem.Phis. 1967. Vol. 47 No 1. P. 38-43.

11.Владимиров Б.П., Швец Ю.Ф. Давление насыщенных паров фреонов 218, 329 и азеотропной смеси R116 и R23//Теплофиз. Св-ва веществ и материалов.-М.:Изд-во стандартов 1989. – Вып.28. – С.24-25.

12.Пономарева О.П., Романов В.К. Изобарная теплоемкость холодильных агентов //Теплофизические свойства веществ и материалов. –М.: Изд-во стандартов -1989. Вып. 28. –С. 18-23.

13.Беляева О.В., Гребеньков А.Ж., Тимофеев Б.Д. Скорость звука в хладагентах R125, R218 и растворе R134a/ R152a в жидкой фазе//Теплофизические свойства холодильных агентов и процессы тепломассообмена: Межвуз. Сб. науч. Тр. С.-Пб: СПбГАХПТ.-1995. С.61-65.

# АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕПЛОИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ В ПРОГРАММЕ «ELCUT»

# Д.В. Стерликова<sup>1</sup>, А.С. Любимцев<sup>2</sup>

## 1 - НИУ ИТМО Институт холода и биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия 2 - ООО «ТОР», Санкт-Петербург, Россия

### darida-2005@list.ru

Энергетическая эффективность современного оборудования для теплофизических и тепловых расчетов определяется точными инженерными расчетами на этапе проектирования. На данном этапе с помощью температурного анализа обычно рассчитываются температурные поля и характеристики процессов теплообмена в составных частях приборов и установок, такие как тепловой поток, температурные градиенты и др.

Наряду с аналитическими решениями задач нестационарной теплопроводности на сегодняшний день в практике научных и теоретических расчетов встречается огромное количество программ для моделирования температурных полей. Среди многообразия программных продуктов, предназначенных для подобных расчетов, можно выделить программу «ELCUT», которая обладает рядом преимуществ: русскоязычный интерфейс, универсальность, легкость применения.

исследования температурных полей Объектом В данной работе является теплоизмерительная ячейка прибора для комплексного измерения теплофизических свойств материалов. Ячейка выполнена в виде многослойного сосуда (рис. 2), 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, находящихся при различных температурах. Стакан 5 с образцом 9 закрывается металлической крышкой 6 и вставляется в полость внутреннего стакана 4. Стаканы 4, 5 и крышка 6, благодаря хорошему тепловому контакту, остаются изотермическими. На теплоизоляционное кольцо 8 в опытах устанавливается теплозащитный колпак 7.



Рис. 1. Схема тепловой ячейки

С помощью программного комплекса «ELCUT» произведен расчет температурных полей в ячейке с образцом из полиметилметакрилата с параметрами, идентичными реальному эксперименту.

Список литературы:

- 1. ELCUT. Моделирование двумерных полей методом конечных элементов. Версия 5.2. Руководство пользователя. Санкт-Петербург: Производственный кооператив TOP, 2005. 257 с.
- 2. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е., Курепин В.В. Теплофизические измерения: Учеб. пособие / Под ред.Е.С. Платунова. СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. 738 с.

# РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### И.В. Баранов, В.О. Палешко

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Институт холода и биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия

### vpaleshko@ya.ru

Теплофизические свойства пищевых продуктов значительно влияют на характеристики теплофизических процессов холодильной технологии и информация об их температурных зависимостях является весьма актуальной и востребованной.

В настоящей работе представлены расчеты теплофизических характеристик двухкомпонентных растворов, а именно растворов сахарозы в различном их количественном соотношении с использованием аналитических выражений.

Данные аналитические выражения были получены с использованием закона Рауля для определения удельной энтальпии и удельной теплоемкости на примере простейших бинарных растворов. Количественно растворы характеризуются концентрацией входящих в них веществ. Концентрацию чаще всего выражают в массовых, весовых долях (как отношение массы компонента к общей массе раствора), называя ее массовой концентрацией, и в молярных долях (как отношение числа молей компонента к общему числу молей в растворе), называя ее соответственно молярной концентрацией. При расчетах более предпочтительна молярная концентрация, так как она непосредственно определяет соотношение числа молекул компонентов в растворе.

$$\Delta \mathcal{H}(t, t_{\rm kp}^{\circ}) = \left[ c_{\rm n} \mathcal{M} + c_{\rm pB} m_{\rm pB} - (c_{\rm B} - c_{\rm n}) \frac{\mu_{\rm B}}{\mu_{\rm pB}} m_{\rm pB} \right] (t - t_{\rm kp}^{\circ}) + (c_{\rm B} - c_{\rm n}) \frac{\mu_{\rm B}}{\mu_{\rm pB}} m_{\rm pB} \theta_{\rm R} \ln \frac{t}{t_{\rm kp}^{\circ}} - q_{\rm nn} \frac{\mu_{\rm B}}{\mu_{\rm pB}} m_{\rm pB} \frac{\theta_{\rm R}}{t_{\rm kp}^{\circ}} \left( 1 - \frac{t_{\rm kp}^{\circ}}{t} \right),$$

где  $t_{\kappa p}^{\circ}$  – начальная криоскопическая температура раствора;  $\mu_{\rm B}$  – молярная масса воды,  $\mu_{\rm B} = 18,0\cdot 10^{-3}$  (кг/моль);  $q_{\rm nn}$  – удельная теплота плавления льда (кристаллизации воды),  $q_{\rm nn} = 334,1$  кДж/кг;  $\mu_{\rm B}$  – молярная масса воды;  $\mu_{\rm pB}$ ,  $m_{\rm pB}$  – молярная масса и масса растворенного вещества. [1]

С учетом данного аналитического выражения были проведены расчеты и получены температурные зависимости растворов сахарозы. По уже существующим экспериментальным данным был проведен анализ результатов, полученных аналитическим и опытным путями.

Теплофизические измерения растворов сахарозы проводились на приборе ИТС-λс-10 в межфакультетской учебной лаборатории «Инновационные технологии».

### Литература

1. Баранов И. В., Палешко В.О. Аналитические зависимости для определения теплофизических свойств двухкомпонентных растворов с учетом фазовых превращений. Электронный научный журнал «Процессы и аппараты пищевых производств», Выпуск №2, 2012, стр. 37-40. http://processes.open-mechanics.com/.

# ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АТОМОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

# В.В. Мешков<sup>1</sup>, Л.Р. Фокин<sup>2</sup>

## 1 - МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия 2 - ОИВТ РАН, Москва, Россия

### meshkov@laser.chem.msu.ru

Фундаментальной научной проблемой является создание базы данных потенциалов взаимодействия атомов Периодической системы. Знание межатомных потенциалов и современный аппарат молекулярно-кинетической теории позволяют с высокой точностью рассчитывать многие термодинамические и транспортные свойства смесей, например, вязкость, теплопроводность, коэффициенты взаимной диффузии, которые используются при решении многих практически важных задач тепло- и массообмена и газодинамики. В последнее десятилетие широкое развитие получили методы прямого неэмпирического (ab initio) расчета парных потенциалов взаимодействия атомов и молекул. Это открывает перспективы использования высокоточных потенциалов для расчета свойств разреженных газов в широкой области температур без привлечения прямых экспериментальных данных, а также для согласования результатов теоретического расчета и эксперимента.

В настоящей работе проведены квантово-механические расчеты потенциалов межатомного взаимодействия и транспортных свойств смесей инертных газов с парами металлов подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg). Данные системы могут использоваться при анализе газофазных процессов выращивания чистых металлов, при тарировке приборов атомно-абсорбционного анализа элементов, при проектировании эксимерных лазеров и т.п. Неэмпирический (ab initio) расчет потенциалов взаимодействия атомов в основном электронном состоянии, в интервале межатомных расстояний 1-25 Å, выполнен кластеров расширенных методом связанных CCSD(T)с использованием корреляционно-согласованных валентных базисных наборов aug-cc-PVnZ, n=D, Q и 5, с последующей экстраполяцией к полному базисному набору. Расчеты проведены с использованием программного пакета MOLPRO 2010.1. Полученные центральносимметричные потенциалы взаимодействия использованы для расчета вязкости и коэффициентов взаимной диффузии компонентов в интервале температур 100 – 3000 К с применением методов классической и квантовой механики. Систематически исследовано влияние квантовых эффектов на транспортные свойства рассматриваемых систем. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ 11-08-00821-а и 12-08-31407-мол а.

# АППРОКСИМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ПРОВОДИМОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

### Б.П. Колесников

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия

#### gradient06@mail.ru

Часть І.

Для расчета проводимости  $\lambda_e$  многокомпонентной гетерогенных систем (ГС) с проводимостью компонентов  $\lambda_i$  обычно применяют принцип последовательного приведения ГС к структуре двухкомпонентной, обобщенная проводимость которой (далее проводимость) может быть рассчитана по известным формулам [1,2]. Однако полученные таким образом расчетные значения проводимости ГС могут значительно отличаться в зависимости от выбора порядка сочетания компонентов [1] или от выбора модели ГС [2], причем в большей мере для сред с резко отличающимися свойствами компонентов.

Многообразие теоретических методов и приёмов определения проводимости двухкомпонентных композиционных ГС, как отмечено в [2], является следствием различных способов замыкания систем двух уравнений:

где  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  – объёмная концентрация первого и второго компонента ГС соответственно;  $v_2 = \lambda_2 / \lambda_1$  - отношение коэффициентов проводимости второго  $\lambda_2$  и первого  $\lambda_1$ компонентов;  $\Psi = \langle \nabla \varphi \rangle \langle \nabla \varphi \rangle$  – отношение среднего по объему локальной области градиента потенциала  $\langle \nabla \varphi_i \rangle$  к среднему по объёму всей рассматриваемой области градиенту потенциала  $\langle \nabla \varphi \rangle$ .

В работе [3] приведена методика расчета проводимости двухкомпонентной ГС, структуру которой условно рассматривали как состоящую из двух взаимопроникающих предельных систем (ПС). Процесс переноса в этих ПС осуществляется либо только по первому компоненту (ПС-1) либо только по второму компоненту (ПС-2). При таком подходе виртуальные проводимости ПС-1  $\lambda_{01}$  (при  $\lambda_2 = 0$ ) и ПС-2  $\lambda_{02}$  (при  $\lambda_1 = 0$ ) определяют крайние (предельные) значения  $\lambda_e$  на границах области изменения проводимостей компонентов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (принято, что  $\lambda_1 \geq \lambda_2$ ). Относительные (безразмерные) проводимости ПС соответственно первого и второго компонентов  $\Lambda_{01} = \lambda_{01} / \lambda_1$ ,  $\Lambda_{02} = \lambda_{02} / \lambda_2$  являются интегральными структурными характеристиками ГС, так как учитывают геометрические параметры и топологию ПС, следовательно, Полученная четырехпараметрическая особенности всей структуры ΓC. производить аппроксимационная формула позволяет расчёты проводимости двухкомпонентных ГС во всём диапазоне изменений отношений проводимости  $0 \le v_2 = \lambda_2 / \lambda_1 \le 1$  и во всём диапазоне изменений объёмных концентраций  $0 \le 9_i \le 1$ компонентов:

$$\Lambda_{e} = \lambda_{e} / \lambda_{1} = \Lambda_{01} + \Lambda_{02} \nu_{2} + \frac{\nu_{2} (1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})^{2}}{\nu_{2} (\theta_{1} - \Lambda_{01}) + (\theta_{2} - \Lambda_{02})}.$$
(1)

Согласно формуле (1) проводимость двухкомпонентной ГС представляет собой сумму проводимостей ПС-1 –  $\Lambda_{01}$ , ПС-2 –  $\Lambda_{02}v_2$  и проводимости, обусловленной «перетоком» субстанции между первым и вторым компонентами (тритий член выражения).

Формула (1) выдерживает предельные переходы при подстановке значений  $\mathcal{G}_i = 0$ ,  $\mathcal{G}_i = 1$ ,  $v_2 = 0$  и  $v_2 = 1$ , не имеет внутренних противоречий [3], трансформируется в ряд известных формул при соответствующих значениях  $\Lambda_{01}$  и  $\Lambda_{02}$ , например, при  $\Lambda_{02} = \mathcal{G}_2 -$  в формулу для параллельных, а при  $\Lambda_{01} = 0$  и  $\Lambda_{02} = 0$  – для перпендикулярных к потоку слоистых систем [1].

В связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность использования понятия ПС и зависимости (1) для расчета (прогнозирования) многокомпонентных ГС [4].

Рассматриваются ГС соответственно с проводимостями  $\lambda_i$  и объёмными концентрациями  $\mathcal{G}_i$  *i* - компонента, для которых справедливы следующие соотношения:

$$\sum_{i=1}^{n} \mathcal{G}_{i} = 1, \quad \lambda_{1} \ge \lambda_{2} \ge \dots \lambda_{i} \dots \ge \lambda_{n}; \quad 1 \ge v_{2} \ge v_{3} \ge \dots v_{i} = \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{1}} \dots \ge v_{n} \ge 0; \quad (2)$$

Для примера рассмотрим трёхкомпонентную ГС, проводимость которой находим в виде:

$$\Lambda_e = \lambda_e / \lambda_1 = f(\Lambda_{01}, \Lambda_{02}, \Lambda_{03}, \Lambda_{0(1+2)}, \Lambda_{0(2+3)}, \nu_2, \nu_3, \vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3),$$
(3)

где:  $A_1 = \lambda_1 / \lambda_1 -$ проводимость ПС-1 ( $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$ );  $A_2 = \lambda_2 / \lambda_2 -$ проводимость ПС-2 ( $\lambda_1 = \lambda_3 = 0$ );  $A_3 = \lambda_3 / \lambda_3 -$ проводимость ПС-3 ( $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ );  $A_{12} = \lambda_{12} / \lambda_1 -$ проводимость ПС-(1+2) ( $\lambda_1 = \lambda_2, \lambda_3 = C$ );  $A_{12} = \lambda_{12} / \lambda_2 -$ проводимость ПС-(2+3) ( $\lambda_2 = \lambda_3, \lambda_3 = C$ ).

С учётом формулы (1) функция (3) должна удовлетворять следующим предельным условиям:

• 
$$\Lambda_e = 1 \operatorname{при} v_2 = v_3 = 1;$$
(4)

• 
$$\Lambda_e = \Lambda_{01} \operatorname{при} v_2 = v_3 = 0;$$
 (5)

• 
$$\Lambda_e = \Lambda_{0(1+2)} \operatorname{при} v_2 = 1, v_3 = 0;$$
 (6)

• 
$$\Lambda_e = \Lambda_{01} + \Lambda_{02} \nu_2 + \frac{\nu_2 (\Lambda_{0(1+2)} - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})^2}{\nu_2 (\vartheta_1 - \Lambda_{01}) + (\vartheta_2 - \Lambda_{02})} \quad \text{при} \quad \nu_3 = 0;$$
 (7)

• 
$$\Lambda_{e} = \Lambda_{0(1+2)} + \Lambda_{03}\nu_{3} + \frac{\nu_{3}(1 - \Lambda_{0(1+2)} - \Lambda_{03})^{2}}{\nu_{3}(\vartheta_{1} + \vartheta_{2} - \Lambda_{01+2}) + (\vartheta_{3} - \Lambda_{03})} \operatorname{прu} \nu_{2} = 1;$$
(8)

• 
$$\Lambda_e = \Lambda_{0(1+2)} + \Lambda_{0(2+3)} \nu_2 + \frac{\nu_2 (1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{0(2+3)})^2}{\nu_2 (\vartheta_1 - \Lambda_{01}) + (\vartheta_2 + \vartheta_3 - \Lambda_{0(2+3)})} \text{ при } \nu_2 = \nu_3;$$
 (9)

- при  $\mathcal{G}_3 = 0$  проводимость  $\Lambda_e$  определяется по формуле (9) при соответствующей трансформации:  $\Lambda_{0(2+3)} = \Lambda_{02};$  (10)
- при  $\mathcal{G}_2 = 0$  проводимость  $\Lambda_e$  определяется по формуле (9) при соответствующей трансформации:  $\Lambda_{0(2+3)} = \Lambda_{03}, v_2 = v_3;$  (11)
- при  $\mathcal{G}_1 = 0$  проводимость  $\Lambda_e$  определяется по формуле (8) при соответствующей трансформации:  $\Lambda_{0(1+2)} = \Lambda_{02}, v_3 = \lambda_3 / \lambda_2$ . (12)

Условиям (4) – (12) удовлетворяет следующая девятипараметрическая аппроксимационная формула:

$$\Lambda_{e} = \Lambda_{(1+2)-3} + \eta_{3/2} \left( \Lambda_{1-(2+3)} - \Lambda_{(1+2)-3} \right), \tag{13}$$

где 
$$\Lambda_{(1+2)-3} = \Lambda_{01} + \Lambda_{02}\nu_2 + \Lambda_{03}\nu_3 + \frac{\nu_2(\Lambda_{0(1+2)} - \Lambda_{01} - \Lambda_{02})^2}{\nu_2\left(\vartheta_1 \frac{\Lambda_{0(1+2)}}{\vartheta_1 + \vartheta_2} - \Lambda_{01}\right) + \left(\vartheta_2 \frac{\Lambda_{0(1+2)}}{\vartheta_1 + \vartheta_2} - \Lambda_{02}\right)} + \frac{1}{\sqrt{2}}$$

 $\eta_{3/2} = v_3 (1 - v_2) / v_2 (1 - v_3).$ 

С учетом соотношений (2) при  $v_2 = v_3, v_2 = 0$  и  $v_3 = 1, \eta_{3/2} = 1$ .

Согласно приведенной формуле проводимость трёхкомпонентной гетерогенной системы можно интерпретировать как сумму проводимостей предельных систем первого ПС-1 –  $\Lambda_{01}$ , второго ПС-2 –  $\Lambda_{02}v_2$  и третьего ПС-3 –  $\Lambda_{03}v_3$  компонентов, а также проводимостей, обусловленных «перетоками» субстанции между ними. Коэффициент  $\eta_{3/2}$  учитывает влияние соотношений проводимостей компонентов на «перетоки». Формула (13) удовлетворяет условиям предельных переходов, не имеет внутренних противоречий и трансформируется в выражение (1).

Предложенный подход и зависимость (13) позволили получить формулу для расчета проводимости четырехкомпонентной ГС:

$$\Lambda_{e} = \Lambda_{e}^{*} + \frac{1 - \eta_{3/2}}{1 - \eta_{4/2}} \left( \Lambda_{e}^{**} - \Lambda_{e}^{*} \right), \tag{14}$$

где

Γ

Г

$$\Lambda_{e}^{*} = \Lambda_{01} + \Lambda_{0(2+3)} \nu_{2} + \\ + \eta_{4/2} \times \left[ \left( \Lambda_{0(2+3+4)} - \Lambda_{0(2+3)} \right) \nu_{2} + \frac{\nu_{2} \left( 1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)^{2}}{\nu_{2} \left( \mathcal{G}_{1} - \Lambda_{01} \right) + \left( \mathcal{G}_{2} + \mathcal{G}_{3} + \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)} \right] + (1 - \eta_{4/2}) \times$$

$$\times \left[ \Lambda_{04} \nu_{4} + \frac{\nu_{2} \left( \Lambda_{0(1+2+3)} - \Lambda_{01} - \Lambda_{0(2+3)} \right)^{2}}{\nu_{2} \left( \mathcal{G}_{1} \frac{\Lambda_{0(1+2+3)}}{1 - \mathcal{G}_{4}} - \Lambda_{01} \right) + \left( \left( \mathcal{G}_{2} + \mathcal{G}_{3} \right) \frac{\Lambda_{0(1+2+3)}}{1 - \mathcal{G}_{4}} - \Lambda_{0(2+3)} \right)} + \frac{\nu_{4} \left( 1 - \Lambda_{0(1+2+3)} - \Lambda_{04} \right)^{2}}{\nu_{4} \left( 1 - \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{0(1+2+3)} \right) + \left( \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{04} \right)^{2}} \right]$$

$$\Lambda_{e}^{**} = \Lambda_{01} + \Lambda_{02}\nu_{2} + \eta_{3/2} \times \left[ \left( \Lambda_{0(2+3+4)} - \Lambda_{02} \right)\nu_{2} + \frac{\nu_{2} \left( 1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)^{2}}{\nu_{2} \left( \mathcal{G}_{1} - \Lambda_{01} \right) + \left( \mathcal{G}_{2} + \mathcal{G}_{3} + \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)} \right] + \frac{\nu_{2} \left( 1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{01} \right)}{\nu_{2} \left( \mathcal{G}_{1} - \Lambda_{01} \right) + \left( \mathcal{G}_{2} + \mathcal{G}_{3} + \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)} \right] + \frac{\nu_{2} \left( 1 - \Lambda_{01} - \Lambda_{01} \right)}{\nu_{2} \left( \mathcal{G}_{1} - \Lambda_{01} \right) + \left( \mathcal{G}_{2} + \mathcal{G}_{3} + \mathcal{G}_{4} - \Lambda_{0(2+3+4)} \right)} \right]}$$

$$+(1-\eta_{3/2})\times \left[\Lambda_{0(3+4)}\nu_{3}+\frac{\nu_{2}(\Lambda_{0(1+2)}-\Lambda_{01}-\Lambda_{02})^{2}}{\nu_{2}\left(\mathcal{G}_{1}\frac{\Lambda_{0(1+2)}}{\mathcal{G}_{1}+\mathcal{G}_{2}}-\Lambda_{01}\right)+\left(\mathcal{G}_{2}\frac{\Lambda_{0(1+2)}}{\mathcal{G}_{1}+\mathcal{G}_{2}}-\Lambda_{02}\right)}+\frac{\nu_{3}(1-\Lambda_{0(1+2)}-\Lambda_{0(3+4)})^{2}}{\nu_{3}\left(\mathcal{G}_{1}+\mathcal{G}_{2}-\Lambda_{0(1+2)}\right)+\left(\mathcal{G}_{3}+\mathcal{G}_{4}-\Lambda_{0(3+4)}\right)}-\frac{1}{\nu_{3}\left(\mathcal{G}_{1}+\mathcal{G}_{2}-\Lambda_{0(1+2)}\right)+\left(\mathcal{G}_{3}+\mathcal{G}_{4}-\Lambda_{0(3+4)}\right)}$$

С учетом соотношений (2) при  $v_3 = v_4, v_4 = 0$  и  $v_3 = 1, \eta_{4/2} = v_4(1-v_2)/v_2(1-v_4) = 1$ . Выражение (14) удовлетворяет условиям предельных переходов, не имеет внутренних противоречий и трансформируется в (13) и (1). Предложенный подход позволяет получить многопараметрические расчетные для определения проводимости *n*-компонентной ГС, зависимости которые удовлетворяют условиям предельных переходов при подстановке значений  $\mathcal{G}_i = 1$ ,  $\mathcal{G}_i = 0$ ,  $v_i = 1$  и  $v_i = 0$ , трансформируется в ряд известных формул [5,6], в том числе и формулу (1).

Часть II.

Формулы (1), (13) и (14) является «оболочками» как для расчёта, так и для прогнозирования обобщенной проводимости многокомпонентных гетерогенных материалов. Точность расчётов зависит от используемых значений проводимостей ПС или способов их задания при прогнозировании, которые должны учитывать явление перколяции [5,6], размерные эффекты [6,7], связанные с соотношением размеров частиц компонентов, и другие особенности реальных структур [8,9]. Геометрические характеристики структуры ГС, влияющие на проводимость ПС, зависят от физикомеханических свойств компонентов, технологии процессов консолидации и могут определятся экспериментальными [3,8,10] и модельными способами [1-3, 5-7].

B примера моделирования проводимостей ПС двухкомпонентных качестве композиционных материалов, получаемых методами порошковой металлургии с использованием изометрических частиц компонентов с соотношением их средних размеров *x* ( $0 \le x \le 1$ ), используем выражение проводимости ПС для ГС с *x* =1 [3,6]:

$$A_{0i}(1) = \mathcal{G}_i K(1) \sqrt{C_i(1)}, \qquad (15)$$

$$K(x) = \left[\frac{-\mathcal{G}_{c}(x)}{\mathcal{G}_{i}}\right]^{2} \left[\frac{-\mathcal{G}_{c}(x)}{\mathcal{G}_{k}(x) - \mathcal{G}_{c}(x)}\right]^{2} H\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} - \Phi_{c}(x)$$

где K(1) = K(x) при x =ункция характеризующая топологию бесконечного кластера ПС;  $\mathcal{G}(x) = x/(5.667 + x)$  – критическая концентрация, соответствующая началу образования бесконечного кластер;  $\mathcal{G}_{\mu}(x) = x/(0.47 + x)$  – минимальная объёмная концентрация компонента с меньшим средним размером частиц, при которой бесконечный кластер содержит практически все структурные элементы;  $H\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$  – единичная функция,  $H\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0$  при

$$\mathcal{G}_i \leq \mathcal{G}_c(x), \ H\begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} = 1$$
 при  $\mathcal{G}_i > \mathcal{G}_c(x); \ K_i(x) = 1$  при  $\mathcal{G}_i > \mathcal{G}_k(x); \ C_i(1) = \mathcal{G}_i^2$  – смежность (степень контакта) при  $x = 1$  [3,6,8,10].

При консолидации компонентов с разными размерами частиц происходит уменьшение площади контакта частиц компонента с большим средним размером частиц и увеличение площади контакта частиц компонента с меньшим средним размером частиц [6,7]. Степень уменьшение площади контакта можно характеризовать функцией [6]:

где  $F_i(1) = 1$  при x = 1;  $\psi = 3x/(2+x)$  – минимальное значение функции  $F_i(x)$ ; деформации частиц;  $\mathcal{G}_0$  – концентрация свободной засыпки [6,8]; b – коэффициент, зависящий от механических свойств компонента, технологии процесса консолидации и др  $(b \ge 1)$  [8];  $H^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  – единичная функция,  $H^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$  при  $\mathcal{G}_i \le \mathcal{G}_c^*(x)$ ,  $H^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$  при  $\mathcal{G}_i > \mathcal{G}_c^*(x)$ 

Для гетерогенных систем, у которых компонент с большей проводимостью ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ) имеет меньший средний размер частиц, с учетом (15) и (16) получим расчетные формулы для проводимостей ПС-1 и ПС-2 [11]:

$$F(x) = C(x) - g[1 - g K(x)] F(x)$$
(17)

где  $C_1(x) = \mathcal{G}_1[1 - \mathcal{G}_2 K(1) F(x)]; \quad C_2(x) = \mathcal{G}_2[1 - \mathcal{G}_1 K(x)] F(x).$ Для гетерогенных систем, у которых компонент с большей проводимостью имеет

для тетерогенных систем, у которых компонент с обльшей проводимостью имеет больший средний размер частиц, аналогично получим расчетные формулы для проводимостей ПС-1 и ПС-2:

где 
$$C_1(x) = \mathcal{G}_1[1 - \mathcal{G}_2K(1)]F(x), \quad C_2(x) = \mathcal{G}_2[1 - \mathcal{G}_1K(x)F(x)]$$
 (18)

Выражения (17) и (18) позволяют учитывать явление перкорляции, размерные эффекты [6,7] и моделировать динамику изменения проводимости в зависимости от трансформации структуры ГС во всём диапазоне изменений  $\mathcal{G}_i$  и  $x_i$  при прогнозировании проводимости ГС с использованием расчетных зависимостей (13) и (14). При этом в ряде случаев полученные формулы либо хорошо согласуется, либо полностью совпадает с известными выражениями, апробированными на различных типах ГС. Так для случая  $v_2 = 0$  при x = 0 и  $\mathcal{G}_i \leq \mathcal{G}_c^*(0)$  формула (13) и (14) принимают вид зависимости –  $\Lambda_e = \Lambda_{01} = \mathcal{G}_1^{1.5}$ , используемой для ГС с изолированными порами [12], при x = 0 и  $\mathcal{G}_1 > \mathcal{G}_c^*(0)$  – формулы –  $\Lambda_e = \mathcal{G}_1[(\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_0)/(1 - \mathcal{G}_0)]^b$ , применяемой для описания проводимости консолидированных порошковых материалов [8,9], а для случая ГС с взаимопроникающими равноправными компонентами x = 1 формулы (17) и (18) совпадают с выражением (15).

Формулу (15) можно рекомендовать для прогнозирования проводимости многокомпонентных гетерогенных материалов с равноправными изометрическими компонентами (x = 1). В этом случае под индексом *i* подразумевается не только компонент *i*, но и компоненты соответствующие всем вариантам предельных систем ПС–(*i*), например, для  $\Lambda_{0(1+2)}$  предельной системы ПС–(1+2)  $\rightarrow \vartheta_i = \vartheta_1 + \vartheta_2$ .

Сравнительные расчеты проводились для различных двух и трехкомпонентных композиций, которые показали, что предложенная методика позволяет проследить динамику изменения обобщенной проводимости в зависимости от перестройки структуры ГС, связанной с изменениями концентраций компонентов и условиями консолидации.

Предложенная методика аналитической оценки изменения обобщенной проводимости и полученные зависимости позволяют прогнозировать её характер и значения в широком диапазоне изменения определяющих параметров с погрешностью ±20%, разбросом экспериментальных ланных. обусловленных сопоставимой с технологической флуктуацией определяющих параметров. Учитывая применяемые принципы моделирования явления перколяции и размерных эффектов, отсутствие внутренних противоречий в расчетных зависимостях, хорошую согласованность с экспериментальными данными, можно рекомендовать приведенную методику для прогнозирования обобщенной проводимости аналитического исследования И многокомпонентных композиционных материалов, в том числе, представляющих собой предельно неоднородные гетерогенные системы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л., «Энергия, 1974. 264 с.

2. Дульнев Г.Н., Б.Л. Муратова, В.В. Новиков. // ИФЖ., 1981, 41, № 4. с. 593 – 600.

3. Серых Г.М., Колесников Б.П. // Изв. вузов СССР, Пищевая технология, 1984, № 1, с.123–128.

4. Колесников Б.П. Теплофизические исследования и измерения в энергосбережении, при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг: материалы Седьмой международной теплофизической школы: в 2 ч. Тамбов, 20 -25 сент. 2010 г./ГОУ ВПО ТГТУ. – Тамбов, 2010. – Ч. І., с.153-154.

5. Дульнев Г.Н., Маларев В.И. // ИФЖ., 1990, т. 59, № 3, с. 582 – 539.

6. Колесников Б.П. Сб. тр. Всесоюзный семинар «Теплообмен и теплофизические свойства пористых материалов». – Новосибирск, 1991.

7. Заричняк Ю.П., Орданьян С.С., Соколов А.Н. и др. // Порошковая металлургия, 1986, № 7, с. 64 – 71.

8. Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.336 с.

9. Груздев В. А., Коваленко Ю. А. Эффективная теплопроводность спрессованных металлических порошков (аналогия с механическими характеристиками). Новосибирск. 1988. 32 с.

10. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия. 1977. 280 с

11.Колесников Б.П. Материалы второй международной научной конференции TTC – 10. Сборник материалов. – Краснодар: КВВАУЛ, 2010, с.122 – 126.

12. Зорин Ф.И., Котосонов А.С. // Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 8, с. 1535 – 1536.

# КОЭФФИЦИЕНТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Г.А. Мельников<sup>1</sup>, В.Н. Вервейко<sup>2</sup>, М.В. Вервейко<sup>2</sup>, В.Г. Мельников<sup>1</sup>, Ю.Ф. Мелихов<sup>3</sup>

1 - ЮЗГУ, кафедра общей и прикладной физики
 2 - КГУ, кафедра общей физики
 3 - КГУ, кафедра общетехнических дисциплин

### melnikovga@mail.ru

#### Введение

Физические свойства поверхностного слоя на границе раздела фаз между жидкостью и ее паром характеризуется коэффициентом поверхностного натяжения (КПН), который определяется как отношение свободной энергии поверхностного слоя к площади поверхности. Экспериментальные исследования КПН в широкой области изменения параметров состояния связаны с большими техническими сложностями, особенно в области низких температур и в критической области жидкости.

Разработка теоретических методов расчета КПН проводится в рамках различных теорий и моделей вещества, обзор которых можно найти в работах [1–2]. В теоретическом плане наиболее общее соотношение для расчета КПН  $\gamma$  получено в рамках теории корреляционных функций и кинетической теории жидкостей [3,4]

$$\gamma = \frac{\pi}{8} \left(\frac{N_0}{V}\right)^2 \int_0^\infty \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} g(r) r^4 dr.$$
(1)

Практическое использование соотношения (1) затруднительно из-за неопределенностей в расчетах радиальной функции распределения g(r) и сложностей в подборе потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\varphi(r)$ , однако это уравнение позволяет установить взаимосвязь с другими важными термодинамическими величинами, например с коэффициентом динамической вязкости  $\eta_s$  [5]

$$\gamma = \frac{15}{16} \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \eta_s. \tag{2}$$

Наиболее известным и часто применяемым соотношением для расчета КПН является уравнение Ван-дер-Ваальса для КПН, полученное на основе принципа соответственных состояний [2]

$$\gamma = k T_{\tilde{n}}^{1/3} P_{\tilde{n}}^{2/3} \left( 1 - \frac{T}{T_{\tilde{n}}} \right)^n, \tag{3}$$

где k и n – универсальные постоянные,  $T_c$  и  $P_c$  – критические температура и давление.

Простую корреляцию, связывающую КПН с плотностью жидкости и ее пара, предложили Маклеод и Сагден [1,2]

$$\gamma^{1/4} = [P] (\rho_{\alpha} - \rho_{i})^{n}, \qquad (4)$$

где [*P*] – парахор, который является аддитивной функцией атомов и групп атомов в молекулах.

В настоящее время получено большое количество эмпирических и полуэмпирических соотношений для расчета КПН, анализ которых проведен в монографии [2], отметим только простую формулу Ауэрбаха (Auerbach N.)

$$\gamma = 6.3 \cdot 10^{-4} \rho \tilde{n}^{3/2} , \qquad (5)$$

связывающую плотность  $\rho$  и скорость ультразвука  $\tilde{n}$  в жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения, так как величины ( $\rho$  и  $\tilde{n}$ ) известны для большинства технически важных жидкостей.

Авторами разработан метод расчета величины КПН в рамках предложенной ранее кластерной модели жидкостей [6], что позволило установить взаимосвязь КПН со структурными характеристиками вещества и другими термодинамическими параметрами.

### Кластерные образования в жидкостях

В неупорядоченных конденсированных средах в результате флуктуаций плотности формируются комплексные образования молекул – кластеры, обладающие определенным составом, характерной структурой и временем жизни. Образование кластеров в конденсированных средах является отражением существования ближнего порядка в неупорядоченных системах и связано с процессами структурной перестройки в первой координационной сфере. Частицы первой координационной сферы являются основой формирования кластеров в жидкостях, поэтому число частиц в кластерах и зависимость их от параметров состояния должны коррелировать с первым координационным числом в веществе.

В равновесном состоянии среды устанавливается распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них. Авторами предложена функция распределения, по форме совпадающая с гамма-распределением, плотность вероятностей для которого определяется формулой [6]

$$f(Z) = \frac{\lambda^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} Z^{\alpha - 1} e^{-\lambda Z},$$
(6)

где  $\lambda$  – параметр масштаба ( $\lambda > 0$ ),  $\alpha$  – параметр формы, или порядок распределения ( $\alpha > 0$ ),  $\Gamma(\alpha)$  – гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода), Z – число частиц в кластере. В общем случае параметры  $\lambda$  и  $\alpha$  являются функциями параметров состояния вещества.

Выбор параметра  $\lambda$  определяется характерными свойствами ближнего порядка и особенностями формирования кластеров в жидкостях. В результате исследования кластерных систем авторы пришли к выводу, что параметр масштаба распределения (6) можно представить как функцию коэффициента молекулярной упаковки  $\eta$  (KMУ) в структуре жидкости [7]

$$\lambda^{-1} = \theta = \frac{\pi^2}{4} \eta (1 + \eta + ...) = \frac{\pi^2}{4} \eta \exp(\eta),$$
(7)

Коэффициент молекулярной упаковки выразили формулой

$$\eta = \frac{\upsilon_{i\,\hat{i}\,\hat{e}}}{\upsilon} = \frac{\pi\sigma_0^3}{6\upsilon} = \frac{1}{6}\pi\sigma_0^3\rho_{\dot{a}\dot{o}} , \qquad (8)$$

где  $\upsilon$  – полный объем, приходящийся на частицу,  $\sigma_0$  – эфективный диаметр молекулы. Параметр формы  $\alpha$  в распределении (6) принят равным:  $\alpha = 4$ .

С учетом полученных выражений (7) и (8) распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в их составе (6), принимает вид

$$f(Z) = \frac{1}{6}\lambda^4 Z^3 \exp(-\lambda Z) .$$
<sup>(9)</sup>

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

$$\overline{Z} = \int_{0}^{\infty} Z f(Z) dZ = \frac{\alpha}{\lambda} = 4\theta = \pi^{2} \eta \exp(\eta).$$
(10)

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



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

Для многоатомных жидкостей с произвольной формой молекул (циклические и линейные углеводороды) особенности функции распределения, представленные на рис. 1, сохраняются, и число частиц в среднем кластере определяется формулой (10), однако понятие коэффициента молекулярной упаковки следует расширить.

В молекулярных кристаллах и органических жидкостях коэффициент упаковки утрачивает простой и наглядный смысл, так как в формуле (8) необходимо вычислить объем молекулы произвольной формы. Диаметр молекулы  $\sigma$  становится некоторой эффективной величиной при условии, что объем эффективной сферы диаметром  $\sigma_{\hat{y}\hat{o}\hat{o}}$ 

в точности совпадает с объемом реальной молекулы.

В работе [6] авторами предложено выражение для КМУ в приближении эффективных твердых сфер, определяющим параметром в котором является критическая плотность жидкости

$$\eta = \frac{9}{128}\pi\rho_* = 0.22\rho_* , \qquad (11)$$

где  $\rho_* = \rho / \rho_c$  – приведенная плотность жидкости,  $\rho_c$  – критическая плотность жидкости.

Коэффициенты упаковки, рассчитанные подобным методом, для подавляющего большинства кристаллов лежат в пределах от 0.65 до 0.75 и близки к коэффициентам плотной упаковки шаров и эллипсоидов. Для бензола и других циклических кристаллов коэффициент упаковки  $\eta \approx 0.68$ . При переходе в жидкую фазу  $\eta$  меняется скачком. При увеличении температуры коэффициент упаковки  $\eta$  уменьшается. Существование

плотной упаковки в кристаллах и жидкостях вблизи точки плавления предполагает наличие высокого значения координационных чисел, от 10 до 16 [8].

Согласно формуле (11) КМУ пропорционален приведенной плотности вещества. Для жидких благородных газов коэффициент пропорциональности равен 0.22 и представляет собой коэффициент упаковки в критической точке вещества. В циклических и линейных углеводородах этот коэффициент лежит в пределах 0.17÷0.20, значения КМУ приведены в табл. 1.

В принятой нами модели КМУ и его зависимость от параметров состояния жидкости определяется формулой

$$\eta = \eta_c \rho_* \quad , \tag{12}$$

где  $\eta_c$  – КМУ жидкости в критической точке, который оценивался по формуле (8) с условием, что эффективный диаметр молекулы равен геометрической постоянной  $\sigma_0$  степенного потенциала взаимодействия.

### Поверхностное натяжение в кластерной модели

Различные термодинамические параметры, в том числе и коэффициент поверхностного натяжения системы взаимодействующих частиц в конденсированной среде могут быть выражены через параметры парного потенциала взаимодействия. В классическом случае можно выделить три основных параметра: m – масса атома,  $R_c$  – равновесное расстояние между атомами,  $\varepsilon_0$  – глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия [9].

Следуя теории размерностей порядок КПН определим параметром

$$\gamma_{idem} = \frac{\varepsilon}{R_{\hat{e}\hat{e}\hat{a}\hat{n}\hat{o}}^2} , \qquad (13)$$

здесь  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы потенциала взаимодействия,  $R_{\hat{e}\hat{e}\hat{a}\hat{n}\hat{o}}$  – радиус среднего кластера в жидкости, который оценивается по эффективному диаметру молекулы:  $R_{\hat{e}\hat{e}\hat{a}\hat{n}\hat{o}} = 1.75\sigma_0$ .

Коэффициент поверхностного натяжения представим соотношением

$$\gamma = A \frac{\varepsilon}{R_{\hat{e}\hat{e}\hat{a}\hat{n}\hat{o}}^2} \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{Z}_c} - 1\right)^n = A' \left(\bar{Z}_* - 1\right)^n \quad , \tag{14}$$

где *A*, *A*' и *n* – эмпирические постоянные,  $\overline{Z}_c$  – число частиц в среднем кластере в критической точке жидкости,  $Z_* = \overline{Z}/\overline{Z}_c$  – приведенное число частиц в среднем кластере.

Исследование соотношения (14) для циклических и линейных углеводородов показало, что показатель степени в этом соотношении можно принять равным n = 2 для всех изученных многоатомных жидкостей. Постоянные A или A' являются индивидуальными характеристиками для каждой жидкости, так как они определяются энергией парного взаимодействия между молекулами вещества  $\varepsilon$  и радиусом среднего кластера  $R_{\hat{e}\hat{e}\hat{a}\hat{n}\hat{o}}$ .

В табл. 1 приведены результаты расчетов КПН для некоторых циклических углеводородов, их галогенозамещенных и в ряду линейных н-парафинов по формуле (14) и сравнение вычислений с экспериментальными данными [12] в интервале температур от точки плавления до точки кипения вещества при нормальном атмосферном давлении.

Таблица 1. Поверхностное натяжение некоторых органических жидкостей по результатам расчетов в рамках кластерной модели

Данные таблицы показывают, что прогнозируемые значения КПН не выходят за рамки суммарных погрешностей экспериментального определения этой величины. Наибольшее отклонение вычислений от экспериментальных данных наблюдается вблизи точки плавления вещества, однако в этой области КПН сильно зависит от

		$\eta = \eta_c \rho_*$			$\gamma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>						
Ò, K	$\rho_* = \rho / \rho_c$		$\overline{Z}$	$Z/Z_c$	Расч. (14)	Эксп. [12]	$\delta$ ,%				
Гексан: $\eta_c = 0.195; \overline{Z}_c = 2.34; \mu = 86.18$ г/моль;											
$\sigma_0 = 6.11$ Å; $A = 2.011 \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> ; $n = 2$ .											
193	3.179	0.621	11.399	4.865	30.05	-	-				
233	3.041	0.594	10.614	4.530	25.06	-	-				
273	2.894	0.565	9.815	4.189	20.45	20.56	-0.51				
293	2.818	0.550	9.416	4.019	18.33	18.46	-0.70				
333	2.659	0.519	8.613	3.676	14.41	14.23	+1.23				
Октан: $\eta_c = 0.189; \overline{Z}_c = 2.27; \mu = 114.23$ г/моль;											
$\sigma_0 = 6.64$ Å; $A = 1.896 \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> ; $n = 2$ .											
233	3.199	0.607	11.006	4.857	28.22	27.50	+2.60				
273	3.057	0.581	10.238	4.518	23.47	23.70	-0.96				
293	2.988	0.567	9.877	4.359	21.39	21.76	-1.69				
333	2.849	0.541	9.169	4.046	17.60	17.82	-1.23				
393	2.625	0.498	8.099	3.574	12.57	12.39	+1.41				
Декан: $\eta_c = 0.189; \overline{Z}_c = 2.27; \mu = 114.23$ г/моль;											
$\sigma_0 = 6.64$ Å; $A = 1.896 \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> ; $n = 2$ .											
253	3.221	0.621	11.401	4.942	27.74	27.57	+0.63				
273	3.157	0.609	11.038	4.785	25.57	25.73	-0.62				
293	3.093	0.596	10.681	4.630	23.53	23.89	-1.53				
333	2.961	0.571	9.969	4.321	19.69	20.22	-2.62				
373	2.825	0.545	9.265	4.016	16.24	16.54	-1.82				
433	2.612	0.504	8.221	3.564	11.73	11.02	+1.49				
Бензол: $\eta_c = 0.18; \overline{Z}_c = 2.12; \ \mu = 78.11 \ г/моль;$											
$\sigma_0 = 5.27 \text{ Å}; A = 3.09 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2; n = 2.$											
283	2.926	0.526	8.773	4.135	30.38	30.24	+0.45				
293	2.891	0.519	8.613	4.060	28.94	28.88	+0.20				
333	2.749	0.494	7.984	3.764	23.60	23.66	-0.24				
353	2.675	0.480	7.666	3.614	21.11	21.20	-0.40				
Хлорбензол: $\eta_c = 0.203; \overline{Z}_c = 2.45; \mu = 112.56$ г/моль;											
$ σ_0 = 5.83 \text{ Å}; A = 2.62 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2; n = 2. $											
233	3.211	0.651	12.306	5.026	42.48		_				
273	3.090	0.626	11.555	4.719	36.26	36.00	+0.73				
293	3.030	0.614	11.194	4.572	33.44	33.52	-0.22				
333	2.915	0.591	10.521	4.297	28.49	28.70	-0.72				
373	2.792	0.566	9.829	4.014	23.82	24.00	-0.76				
393	2.740	0.555	9.545	3.898	22.02	21.80	+1.00				

чистоты исследуемой жидкости, и экспериментальные данные из различных источников различаются между собой до 10%.

Предложенная методика расчета КПН в рамках кластерной модели позволяет оценить глубину потенциальной ямы  $\varepsilon_0$  и эффективный диаметр  $\sigma_0$  молекулы степенного потенциала взаимодействия на основе соотношения (14) и экспериментальных данных для плотности и КПН в зависимости от температуры.

Исследования показали, что для сжиженных благородных газов силовые постоянные  $\varepsilon_0$  и  $\sigma_0$ , полученные нами по КПН, с погрешностью 5÷6% совпадают с постоянными потенциала Леннард-Джонса.

Для аргона нами получены значения постоянных:  $\varepsilon_0 = 124.0$  K,  $\sigma_0 = 3.40$  Å, силовые постоянные для потенциала Леннард-Джонса, определенные из данных о коэффициенте вязкости, имеют значения:  $\varepsilon_0 = 124.0$  K,  $\sigma_0 = 3.418$  Å [14]. Исключением является He<sup>3</sup>, для которого нами получено значение  $\varepsilon_0 = 0.62$  K при эффективным диаметре  $\sigma_0 = 2.58$  Å, постоянные потенциала Леннард-Джонса имеют значения:  $\varepsilon_0 = 10.2$  K и  $\sigma_0 = 2.58$  Å соответственно [13].

В табл. 2 приведены параметры потенциалов взаимодействия для некоторых из исследованных авторами жидкостей.

Жидкость	<i>Т</i> <sub>с</sub> , К	$ ho_c$ , кг/м $^3$	Параметры потенциала по КПН (10)		Леннард- Джонсовский [13]		Потенциал Кихары [14]			
			$\varepsilon_0$ , K	$\sigma_0$ , Å	$\varepsilon_0$ , K	$\sigma_0$ , Å	$\varepsilon_0$ , K	$\sigma_0$ , Å		
Бензол	562.6	304.0	488.2	5.27	440	5.27	-	-		
Хлорбензол	632.4	365.2	506.9	5.83	493	5.76	-	-		
н-Гексан	507.8	233.2	427.1	6.11	400.6	5.26	626.0	4.133		
н-Гептан	540.1	232.0	459	6.38	426.0	5.38	688.6	4.188		
н-Октан	569.3	234.9	475.7	6.64	449.1	5.61	745.4	4.265		
н-Декан	617.5	236.0	522	7.17	487.1	6.00	852.6	4.346		
Этанол	616.3	280.0	346	4.46	391	4.46	-	-		
H <sub>2</sub> O	647.3	317.8	260	2.98	288.1*	3.00*	-	-		

Таблица 2. Параметры потенциалов взаимодействия для некоторых жидкостей

)\* Данные для потенциала Штокмайера [13]

Для жидкостей, в основе строения молекул которых лежит бензольное кольцо, потенциал Леннард-Джонса используется как первое приближение при описании взаимодействия между молекулами, чаще используется более общий степенной потенциал Ми, для жидкостей с дипольными молекулами – потенциал Штокмайера [13] или потенциал (6–12) с учетом диполь-квадрупольного взаимодействия. Расчеты, проведенные нами для бензола, дают значение энергетической постоянной  $\varepsilon_0 = 488.2$  К при эффективном диаметре молекулы  $\sigma_0 = 5.27$  Å. Параметры потенциала Леннард-Джонса для бензола имеют значения:  $\varepsilon_0 = 440$  К и  $\sigma_0 = 5.27$  Å [13].

Проведенный краткий анализ предложенного метода оценки силовых постоянных потенциалов взаимодействия по КПН в рамках кластерной модели показывает, что

полученные соотношения могут с успехом применяться для прогнозирования зависимости КПН жидкостей от параметров состояния и позволяют оценить силовые постоянные потенциалов взаимодействия для вещества.

### Заключение

Разработанная авторами кластерная модель строения простых и органических жидкостей позволяет вычислить число частиц в среднем кластере жидкости и проследить зависимость этой величины от параметров состояния вещества. Геометрические размеры среднего кластера определяюся радиусом первой координационной сферы и определяют площадь поверхности, ограничивающей поверхность среднего кластера.

В рамках предложенной модели удалось получить простое соотношение для расчета коэффициента поверхностного натяжения жидкостей как функцию числа частиц в среднем кластере и оценить энергию парного межмолекулрного взаимодействия (ЭПММВ) в веществе.

### Литература

- 1. Рид, Р., Праусниц, Дж., Шервуд, Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 2. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. 628 с.
- 3. Fowler R.H. A Tentative Statistical Theory of Macleods Equation for Surfac. Tension and the Paracher // Proc. Roy. Soc. 1937. **159A**. № 897. P. 228.
- Born M., Green H.S. A general kinetic theory of liquids // Proc. Roy. Soc. 1947. 90A. № 1023. P. 455–474.
- 5. Есин О.А., Гельчинский В.Р., Ватолин Н.А., Ухов В.Ф. О связи между вязкостью и поверхностным натяжением в простых жидкостях // Журн. физ. химии. 1975. **49**. № 11. С. 2955–2957.
- 6. Мельников Г.А. Кластерная теория и релаксационные процессы в жидкостях. Курск: КГУ. 2010. 160 С.
- 7. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф. и др. Кластерная модель и ИКспектры жидкостей // Вестник МГТУ. Серия: Естественные науки. 2011. № 3(42). С.108–123.
- 8. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
- 9. Смирнов Б.М. Скейлинг в атомной и молекулярной физике // Успехи физических наук. 2001. Том **171**. № 12. С.1291–1315.
- 10. Lino M., Suzuki M., Ikushima A.J., Okuda Y. Surface tension of liquid He down to 0.3 K // J. Low Temp. Phys. (1985). V. **59**. № 3/4. P. 291–304.
- Grigoriev A.D., Grigoriev P.D., Dyugaev A.M. Surface levels and their contribution to the surface tension of quantum liquids // J. Low Temp. Phys. 2011. V. 163. P. 131– 147.
- 12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 с.
- 13. Гиршфельдер Дж., Кертисс С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ., 1961. 929 с.
- 14. Boublik T. Parameters of the Kihara pair potential of anisotropic molecules // J. Phys. Chem. 1993. V. **97**. P. 7092–7096.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕЛИНЕЙНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

### И.А. Нефедова

Институт холода и биотехнологий, г. Санкт-Петербург, Россия

### nefedosita@rambler.ru

Перспективным направлением развития современных термоэлектрических материалов является их наноструктурирование, т.к. термоэлектрическая добротность таких материалов может превышать добротность исходных кристаллических материалов. При миниатюризации термоэлементов в полупроводниковых материалах, из которых изготовлено устройство, создаются большие градиенты температуры. И тогда в наноструктурном материале возможно проявление нелинейных явлений, таких как эффект Бенедикса и инверсионный термоэлектрический эффект. Это происходит, если микроскопические длины материала- длина свободного пробега электронов, фононов, дырок, длина остывания носителей заряда L<sub>0</sub> и т.п. становятся соизмеримы с

характерной длиной изменения температуры  $L_T = \frac{T}{|\nabla T|}$  (Т- абсолютная температура) и

длиной нелокальности  $L_{\mu} = \sqrt{T * \left(\frac{d^2 T}{d r^2}\right)^{-1}}$ .

В данной работе проведено сравнение значение характерной длины изменения температуры и длины нелокальности в германиевом образце со значением длины остывания электронов и фононов германия. В компьютерной модели образец разогревался теплом Джоуля путем прикладывания к нему напряжения. С помощью программного пакета Comsol Multiphysics были рассчитаны и визуализированы распределение температурного поля и градиента температур. Это позволило рассчитать характерную длину изменения температуры и длину нелокальности в области наиболее вероятного возникновения нелинейных явлений.

Анализ полученных результатов показал, что существуют определенные условия, при которых можно создать в части образца такое соотношение температуры и ее градиента, при которых обычные лиейные уравнения переноса мы не имеем права использовать. Этими условиями являются: резкое сужение в образце и подобранная в соответствии с типом материала, из которого изготовлен образец, величина прикладываемого напряжения. Изменяя эти параметры, можно смоделировать условия возможного проявления нелинейности.

Также представленная модель наглядно продемонстрировала качественную И количественную сторону изучаемого вопроса.
# О ДВУХ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СЕМЕЙСТВАХ НОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

# Г.Г. Петрик

# Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, г.Махачкала, Россия

## galina\_petrik@mail.ru

Как известно, теплофизические свойства вещества могут быть рассчитаны при наличии адекватного уравнения состояния (УС). В этой связи сохраняет актуальность как проблема получения новых адекватных УС, так и выбор оптимальных УС среди большого числа так называемых УС вандерваальсового типа, которые получены путем эмпирической модификации знаменитого УС Ван-дер-Ваальса. (Напомним, что в следующем, 2013 г. у нас будет возможность отметить знаменательную дату: ему (УС Ван-дер-Ваальса) исполнится 140 лет). Предлагая практически новые по форме уравнения, авторы их апеллируют к той же молекулярной модели, что была положена Ван-дер-Ваальсом в основу оригинального УС. В то же время такой подход не корректен – изменение модели свойств веществ (изменение формы УС) должно быть связано с изменениями в модели на молекулярном уровне. Непонимание и неучет этого факта ведет в тупик. При анализе работ по УС вандерваальсового типа возникают вопросы, на которые невозможно получить ответы при стандартном подходе к этим УС.

В последнее время нами разрабатывается простая, но реалистичная модель взаимодействующих точечных центров, в рамках которой удается получить новые результаты. На основе «доваальсовой» информации получено новое термическое уравнение состояния. Впервые все параметры явно связаны с проявлением действующих сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для центров объема системы. Мы подробно исследуем два предельных варианта соотношений проявлением межчастичных сил, ЧТО дает два различных между новых трехпараметрических уравнения состояния. В первом случае моделируется жесткое отталкивание и «реалистичное» (по сравнению с моделью Ван-дер-Ваальса) притяжение центров. Во втором – «реалистичное» (смягченное) отталкивание и слабое (по Ван-дер-Ваальсу) притяжение. Физически осмысленные параметры УС позволили в обоих случаях управляющие параметры, наличие которых переводит выявить трехпараметрические УС в однопараметрические семейства уравнений. Получены аналитические выражения для приведенных (относительно критических параметров) параметров УС, а также критического фактора сжимаемости Z<sub>C</sub>, приведенных температуры Бойля Т<sup>\*</sup><sub>Б</sub> и плотности ρ<sub>0</sub> охлажденного до нуля флюида. Все величины оказываются связанными с соотношением сил притяжения и отталкивания модельных объектов. Подтвержден в рамках модельного подхода однопараметрический закон соответственных состояний; последнее дает основания рассматривать управляющие параметры обоих семейств наравне с известными критериями термодинамического подобия – с ацентрическим фактором Питцера, критериями Риделя и Филиппова.

Многие УС вандерваальсового типа могут быть переформулированы и включены в модель взаимодействующих точечных центров. Особенно легко вписывается большая группа УС с первым вкладом вида RT/(V-b). Главное преимущество такого перехода – проявленный физический смысл у всех параметров и отличие в их смысле от смысла параметров модели Ван-дер-Ваальса. При этом удается ответить на многие из

имеющихся вопросов. В новом подходе удается, например, объяснить, почему УС Вандер-Ваальса описывает свойства разреженного газа хуже, чем свойства твердого тела; почему авторы новых УС считают, что критический фактор сжимаемости УС должен быть больше «экспериментального»  $Z_C$  на 15-20 % и почему считать так необязательно; почему значение параметра в УС Редлиха-Квонга (для аргона, по Праузницу) почти точно в два раза меньше, чем для УС Ван-дер-Ваальса и почему так должно быть не только для аргона.

Большую часть полученных автором результатов можно найти в открытом доступе на сайте www.csmos.ru.

Часть результатов получена при поддержке гранта РФФИ (09-08-96521р\_юг\_а).

# ДИНАМИКА СОРБЦИОННОГО УВЛАЖНЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

О.Р. Дорняк<sup>1</sup>, С.Х.М. Аль Сарраджи<sup>1</sup>, А.М. Усачев<sup>2</sup>

1 - ГОУ ВПО Воронежская государственная лесотехническая академия, Россия 2 - ГОУ ВПО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

#### ordornyak@mail.ru

Совершенствование технологий получения строительных материалов требует изучения процессов тепло- и массопереноса в капиллярно-пористых средах. В данной работе представлены результаты экспериментов и расчетов процесса увлажнения цементного камня В/Ц=0.4 при различных температурах.

Сорбционные возможности материала описаны с использованием уравнения Л.Б. Цимерманиса, основе термодинамического полученного на анализа [1]. Влияние температуры на сорбционную способность материала в рассматриваемом диапазоне Т несущественно (рис.1). В работе получены коэффициенты политермы сорбции, которые использованы для математического моделирования кинетики увлажнения образцов из цементного камня (20x20x20 мм) на основе трехмерного уравнения влагопроводности. Рассматриваются условия, когда увлажнение материала происходит за счет влаги преимущественно переноса в виде Коэффициент жидкости. влагопроводности функцией является влагосодержания и температуры материала. зависит от пористой сопротивления системы фильтрационному переносу влаги. Он определен с помощью соотношения, полученного на основе методов механики многофазных систем:

$$a_{m} = \frac{K_{23}}{\mu_{2}(T)} \cdot \frac{RT}{\bar{\nu}} \cdot \frac{u}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial u}.$$
 (1)

Здесь *и* –влагосодержание,  $\varphi$  - относительная влажность воздуха,  $K_{23}$  - коэффициент проницаемости жидкой фазы;  $\mu_2$  – вязкость жидкости; R – универсальная газовая постоянная;  $\overline{\nu}$  – молярный объем жидкости.

На рис. 2 представлены результаты динамики влагосодержания образца при Т=293 К. Показано, что зависимость коэффициента влагопроводности от температуры И влагосодержания вида (1).может быть использована при расчете связанных задач теплои массопереноса.



Рис.1. Изотермы сорбции для цементного камня В/Ц=0,4. Маркером \* отмечены данные эксперимента.



Рис.2. Зависимости влагосодержания и (кг/кг) цементного камня В/Ц=0,4 от Κ времени при T = 293при относительной влажности воздуха  $\phi = 40\% - 1,\ 60\% - 2,\ 80\% - 3,\ 90\% - 4,$ 100% - 5. Непрерывные кривые – расчетные, маркером отмечены данные опытов.

#### Литература

1. Цимерманис Л.-Х. Б. Сорбция, структурообразование, массоперенос (термодинамика влажного тела) [Текст] / Л.-Х. Б. Цимерманис М. : «Алекс», 2006.

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХРОМИТО – МАНГАНИТА ЛАНТАНА ЛИТИЯ

# Б.К. Касенов, А.Ж. Абильдаева, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, С.Ж. Давренбеков, Е.Е. Куанышбеков

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

#### kasenov1946@mail.ru

Методом керамической технологии из La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «ос. ч.», Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карбоната лития синтезирован хромито-манганит состава LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub>. Впервые экспериментальным методом на калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub>. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ( $\overline{\delta}$ ), а для мольных

теплоемкостей - случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ ) [1] (табл. 1). **Таблица 1** – Экспериментальные значения теплоемкости LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub> [Лж/(моль·К)]

1 Hottinga							
Т, К	$\mathrm{C}_{\mathrm{P}} \pm \overline{\delta}$	$\mathrm{C}_{\mathrm{P}}$ °± $\overset{o}{\Delta}$	Т, К	$\mathrm{C}_{\mathrm{P}} \pm \overline{\delta}$	$\mathrm{C_P}^{o} \pm \stackrel{o}{\Delta}$		
298.15	0,6580±0,0157	239±16	498	0,7278±0,0223	264±22		
323	0,7444±0,0062	270±6	523	0,5143±0,0177	186±18		
348	0,7625±0,0073	276±7	548	0,7249±0,0201	263±20		
373	0,8253±0,0129	299±13	573	0,7842±0,0169	284±17		
398	0,8572±0,0221	311±22	598	0,9026±0,0311	327±31		
423	0,9110±0,0274	330±27	623	0,9854±0,0221	357±22		
448	0,9657±0,0225	350±23	648	1,0266±0,0262	372±26		
473	1,0281±0,0081	373±8	673	1,0756±0,0377	390±38		

Данные табл. 1 показывают, что у LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub> при 473 K, наблюдается аномальный  $\lambda$ -образный пик, вероятно, связанные с фазовым переходом II – рода. В табл. 2 представлены уравнения зависимостей  $C^{\circ}_{p} \sim f(T)$  исследуемого хромито - манганита, которые рассчитаны с учетом выявленных температур фазовых переходов.

Таблица 2 - Уравнение температурной зависимости теплоемкостей хромито - манганита состава LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub>

Коэффициенты	$C_p^o =$	$a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/(	моль К)	
уравнения	а	$b \cdot 10^{-3}$	$-(c \cdot 10^5)$	$\Delta I, K$
LaLi <sub>3</sub> CrMnO <sub>6</sub>	71,9±4.7	661.8±43.3	27.12±1.77	298-473
	2433,6±159.1	-(4356.8±284.9)	-	473-498
	1918.7±125.5	-(1555.1±101.7)	2183.2±142.8	498-673

Таким образом, впервые экспериментальным методом в интервале температур 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость соединения LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub>. На основании экспериментальных данных выведены уравнения, описывающие зависимость от температуры. Установлено, что у LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub> при 473 К претерпевает  $\lambda$  – образный эффект, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II- рода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАНГАНИТО-ФЕРРИТА НЕОДИМА МАГНИЯ

## Б.К. Касенов, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, А.Ж. Абильдаева, Е.Е. Куанышбеков, С.Ж. Давренбеков

#### Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

#### kasenov1946@mail.ru

Получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании материалов нового поколения. Одними из перспективными материалов являются манганиты редкоземельных элементов легированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Для их направленного синтеза важное значение имеет знание их термодинамических характеристик.

В связи с этим целью данной работы является расчет термодинамических функций наноструктурированного манганито-феррита NdMg1.5MnFeO6. Наноструктурированные частицы NdMg<sub>1.5</sub>MnFeO<sub>6</sub> (размеры частиц от 24.702 нм) получены измельчением на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «MM301». В ходе зависимости калориметрических исследований температурной теплоемкости NdMg<sub>1.5</sub>MnFeO<sub>6</sub> проведенных на серийном калориметре ИТ-C-400 в интервале 298-673 К был обнаружен λ-образный фазовый переход II-рода при 448 К. На основе экспериментальных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и вычисленных значений  $S^0(298,15)$  по методу температурные ионных инкрементов Кумока [1] рассчитаны зависимости термодинамических функций  $H^0(T)-H^0(298,15)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ . Результаты вычислений приведены в таблице.

Т, К	$C_p^0(\mathbf{T}) \pm \overset{0}{\Delta}$	$S^{0}(T)\pm \overset{0}{\Delta}$	$H^{0}(\mathrm{T})$ - $H^{0}(298.15) \pm \overset{0}{\Delta}$	$\Phi^{xx}(\mathbf{T}) \pm \overset{0}{\Delta}$
298.15	229±14	205±13	-	205±13
300	229±14	206±19	460±30	205±18
350	287±18	246±23	13390±830	208±19
400	339±21	288±26	29040±1800	215±20
450	388±24	331±30	47230±2930	226±21
500	272±17	359±33	60720±3760	238±22
550	342±21	388±36	76160±4710	250±23
600	389±24	420±38	94520±5850	263±24
650	421±26	453±42	114840±7110	276±25
675	433±27	469±43	125530±7770	283±26

Таблица – Термодинамические характеристики манганито-феррита [ $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ , Дж/(моль-К);  $H^0(T)$ - $H^0(298.15)$ , Дж/моль]

Таким образом, с использованием опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений S<sup>0</sup>(298,15) в интервале 298,15 - 675 К вычислены температурные зависимости термодинамических функций S<sup>0</sup>(T), H<sup>0</sup>(T)-H<sup>0</sup>(298,15) и  $\Phi^{xx}$ (T). Литература:

1. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск : -1987. С.108 – 123.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

# Б.Д. Минбаева, К. Хайдаров

# Институт физико-технических проблем и материаловедения им.академика Ж. Жеенбаева НАН КР

## baarigul@mail.ru

**Введение.** Уникальное физико-механические характеристики искусственных алмазов, выращиваемых при высоком статическом давлении и высокой температуре, позволяют их широко использовать в различных отраслях промышленности. Этими свойствами являются высокая механическая прочность, химическая инертность, оптическая прочность в ИК – диапазоне, большое удельное электросопротивление, высокая теплопроводность и др.

Свойства искусственно выращенных алмазов давно изучаются во многих работах, например, [1-5]. Несмотря на это исследований, направленных на модификацию физико-механических свойств выращенных кристаллов алмаза, в том числе воздействия лазерного излучения (ЛИ) малочисленны. В работах [6-7] сообщались о влиянии лазерного излучения на механические свойства и структуру поликристаллов синтетического алмаза.

В данной работе представлены результаты изучения изменения физико-механических свойств моно- и поликристаллов синтетического алмаза (СА) после взаимодействия с лазерным излучением (ЛИ). Исследовано изменение разрушающей нагрузки монокристаллических образцов различных размеров в зависимости от плотности потока энергии падающего лазерного излучения в диапазоне 0,6÷14,3кДж/см<sup>2</sup> на длине волны 1064нм.

Методика эксперимента и подготовка образцов. Исследования проводились на монокристаллах СА зернистостью 630/500, 500/400, 400/315 мкм и на поликристаллах СА зернистостью 100/80, 200/160, 315/250мкм поскольку порошки СА этих размеров представляют не только научный, но и практический интерес. Последний связан с тем, что именно указанные зернистости моно- и поликристаллов СА являются основным компонентом для создания композиционных алмазосодержащих материалов инструментального назначения, используемых при резке природного камня и других неметаллических материалов.

Образцы были двух типов: І-прозрачно-желтого и ІІ-темного света. Плотность мощности ЛИ, которой воздействовали на образцы СА, изменялась двумя способами. В одном случае варьировалось время облучения образца ЛИ, при этом интервал изменения времени составлял от 5 до 10 сек, а интенсивность ЛИ была постоянной. В другом - изменялась интенсивность ЛИ при неизменном времени облучения. Интенсивность ЛИ изменяли за счет варьирования силы тока, питающего лампу накачки. О плотности потока энергии (мощности) ЛИ судили по изменениям силы тока накачки.

Зависимость между этими величинами определялось заранее и она была практически прямолинейной. Количественный фазовый рентгеноструктурный анализ на металл - катализатор (никель) и алмаз проводился методом сравнения интегральной интенсивности спектральных линий определяемых фаз.

Определение показателя прочности образцов СА проводилось на приборе ДА-2М конструкции ИСМ НАН Украины. По показателю прочности монокристаллы зернистостью 630/500 соответствовали шлифпорошкам марки АС80, а монокристаллы зернистостей 500/400 и 400/315мкм – АС100 [2]. Исследуемые монокристаллы имели в основном кубооктаэрический габитус. С целью выяснения физической природы лазерного воздействия поликристаллы СА нами проводилось исследование структурных и фазовых изменений образцов методами рентгеноструктурного анализа на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3 в излучении железа. При этом определялись параметры периода решетки, структуры и фазовой состав порошков поликристаллов СА до и после лазерного облучения при различных режимах.

При визуальным наблюдении под оптическим микроскопом монокристаллов СА по цвету было обнаружено, что большая часть непрозрачных кристаллов приходится всего 10-15% от их общего количества. Известно, что цвет кристаллов зависит от вида количества и распределения в них дефектов, примесей и включений. У исследованных нами прозрачных кристаллов под оптическом микроскопом видимые нитевидные включения, идущие от центра к вершинам и ребрам кристалла, которые имеют правильную форму и четкую огранку. Непрозрачные кристаллы содержали мелкодисперсные включения по всему объему или на большой части кристалла, при этом они не обладали четко выраженной правильной формой и огранкой.

По цветному признаку исследуемые кристаллы разделялись на две группы: желтые и темные.

Экспериментальные результаты и их обсуждения. Монокристаллы алмазы обладают чрезвычайно высокой твердостью и повышенной хрупкостью, а также малыми размерами технический очень затруднительно изготавливать образцы с требуемой формой для механических испытаний. В связи с этим за основную характеристику прочности образца монокристаллов СА принята величина нагрузки, при которой разрушается данный образец, так называемый показатель прочности [2].

Для изучения  $\gamma$  ( $\gamma$ -плотности потока энергии) в интервале 2÷8кДж/см<sup>2</sup> характер изменения разрушающей нагрузки образцов І-типа не меняется с изменением ППЭ, однако пик Р (Р-мощность ЛИ) смещается в сторону больших значений  $\gamma$ . В этой области значений ППЭ ЛИ разрушающая нагрузки для образцов ІІ-типа при стартовых значениях  $\gamma$  немного растет и пр дальнейшем росте  $\gamma$  стабилизируется. При значениях  $\gamma \approx 3,6 \div 14,5$ кДж/см<sup>2</sup> зависимость Р( $\gamma$ ) различно для обоих типа кристаллов. Так, если для прозрачно-желтых кристаллов Р при  $\gamma = 4$ кДж уменьшается с увеличением  $\gamma$  наступает стабилизация Р( $\gamma$ ), то для темных образцов в графике зависимости Р от  $\gamma$  появляется максимум при значения  $\gamma \approx 7 \div 8$ кДж/см<sup>2</sup> и в дальнейшем росте  $\gamma$  разрушающая нагрузка уменьшается.

В процессе экспериментальных работ наибольший интерес вызывали монокристаллы СА зернистостью 630/500мкм в связи с тем, что именно в этих образца наблюдался упрочняющий эффект воздействия ЛИ при γ=0,6 кДж/см<sup>2</sup>.

Было интересно выяснить, будет ли возрастать прочности указанных образцов при изменении  $\gamma$  ЛИ на поверхности СА путем изменения мощности излучения и при постоянном времени воздействия. Результаты соответствующих экспериментов приведены в табл. 1. Эти результаты указывают на то, что оптимальной мощностью ЛИ, при которой наблюдается максимальное возрастание разрушающей нагрузки, соответствует значению 32,5Вт. Эта зависимость наблюдаются как для желтых, так и для четных кристаллов.

#### Таблица 1.

ли при постоянном времени воздействия лит.									
Тип		Мощность ЛИ, Вт							
образца	0	15,5	32,5	45,05	68,5	90			
Ι	210	250	290	230	230	150			
К, %		19	38	10	10	30			
II	130	110	200	170	190	130			
К.%		15	54	31	46	0			

Разрушающие нагрузки (H) для монокристаллов СА 630/500 при изменений мощности ЛИ при постоянном времени воздействия ЛИ.

Результаты, заслуживающие внимания, получаются, если воспользоваться не величиной разрушающей нагрузки, а коэффициентом ее изменения рассчитанным по формуле

$$K = (P_0 - P_1) / P_0 \cdot 100\%,$$

где P<sub>0</sub>-P<sub>1</sub> – значения разрушающей нагрузки соответственно до и после воздействия ЛИ.

Значения коэффициента К для монокристаллов СА с зернистостью 630/500мкм в зависимости от плотности поток энергии ЛИ в двух режимах облучения: а) при изменении времени облучения при постоянной мощности и б) при изменении мощности ЛИ при постоянном времени облучения представлены в таблице 2 и 3, соответственно. В этих таблицах отрицательные значения К соответствуют разупрочнениям кристаллов.

Таблица 2

Коэффициент изменения прочности (%%) монокристаллов СА зернистости 630/500 мкм с ростом у при различных временах облучения при постоянной мощности ЛИ.

Тип		$\gamma$ , $10^2$ кДж/см $^2$						
образца	6	12	20	40	60	80	107	143
Ι	20	-2	11	14	19	-3	-40	-26
II	-20	-11	30	37	39	33	27	15

#### Таблица 3

Коэффициент изменения прочности (%%) монокристаллов СА зернистости 630/500 мкм с увеличением у при различной мощности ЛИ при постоянном времени облучения.

Тип образца	γ, 10 <sup>2</sup> кДж/см <sup>2</sup>						
	6	13	20	27	36		
Ι	20	39	11	9	-28		
II	-20	49	30	40	0		

Приведенные данные показывает, что коэффициент упрочнения для черных образцов 2÷39%, тогда как коэффициент разупрочнения меняется для черных кристаллов в интервале 7-20%, а для желтых 2-40%, что два раза превышает коэффициент разупрочнения черных кристаллов.

Анализ результатов зависимости разрушающей нагрузки от плотности энергии Е лазерного излучения показывает, что значения Е, приводящие к упрочнению образцов І-типа, имеет меньшую величину, чем для образцов II-типа. Дальнейшее увеличение Е приводит к разупрочнению образцов обоих типов. Однако этот процесс более интенсивно идет в прозрачно-желтых кристаллах, чем в темных образцов. Для последних разупрочнение наступает при более высоких плотностях энергии лазерного излучения. Такое поведение P(E) объясняется тем, что в прозрачно желтые монокристаллические CA содержится меньше количество различного рода дефектов, в том силе примеси графита и металла-растворителя, чем в темных кристаллах. Образцы

І-типа оптические пропускает большую часть лазерного излучения по сравнению с образцами ІІ-типа. Поглотителями лазерного излучения являются примеси металларастворителя и графита, захватываемые растущим кристаллом, а алмазная матрица прозрачна для длины волны 1064нм. За счет поглощенной энергии лазерного ИК-излучения примеси металла разогреваются до высоких температур, увеличивалось до температуры плавления. Расплавленные Ме примеси заполняет микротрещин и микропоры алмазной матрицы тем самым приводит к увеличению разрушающий. При дальнейшем увеличении энергии расплавленной Ме выходит на поверхность кристалла и можно, испаряется, наряду с этим, по-видимому происходит частичны графитизация алмаза, эти процессы в совокупности приводит к разупрочнению кристаллов алмаза при больших значениях энергии.

Для образцов поликристаллического СА цилиндрической формы были получены следующие значения предела прочности при одноосном сжатии (Р) до облучения Р<sub>исх</sub>=0,29ГПа, а после облучения ЛИ Р<sub>обл</sub>=0,35ГПа. С помощью формулы был рассчитан коэффициент упрочнения, который составляет около 20%, что соизмеримо с погрешностью определения Р. Такие низкие величины предела прочности поликристаллов СА можно объяснить, кроме наличием структурных, поверхностных дефектов и примесей, трудностью достижения строгой плоскопараллельности противоположных поверхностей образца, что сильно влияет на результат эксперимента. Полученные нами значения предела прочности СПА по порядку величины совпадают со значениями Р, полученными в [8], для других видов поликристаллического алмаза.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты показывают, что воздействие лазерного излучения на поликристаллы синтетического алмаза приводит к изменению их прочностных свойств. С целью выяснения физической природы лазерного упрочнения поликристаллического алмаза исследовались структурные и фазовые изменения образцов поликристаллов СА методами рентгеноструктурного анализа на рентгеновских дифрактометрах.

Распределения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла 2θ были сняты для всех исследованных образцов поликристаллического СА. Участки дифрактограммы при больших значениях θ на примере для порошка зернистостью 315/250 мкм до и после обработки ЛИ представлены на рис а и б, соответственно.



 а) Распределение интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла 20 порошка поликристаллического СА зернистостью 315/250 мкм в исходном состоянии.



б) То же что и на рис. а) после воздействия ЛИ в течение 15 сек.

Сравнение этих рисунков показывает, что в результате облучения ЛИ в течение 15сек происходить уменьшение широких интерференционных линий поликристаллов СА и разделение дублетов линий [311] алмаза на  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , а также увеличиваются значения интенсивности. Раздельное существование  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , уменьшение ширины и увеличение интенсивности спектральных линий алмаза свидетельствуют о совершенствовании структуры поликристалла синтетического алмаза при определенных режимах обработки лазером.

Таким образом, полученные результаты рентгенофазового анализа позволяют заключить, что увеличение прочности СА при их облучении лазерным излучением связано, кроме с релаксацией внутренних напряжений, с перемещением атомов металлического составляющего из внутренних слоев алмаза к поверхности и "исправлением" ими внутрикристаллических и поверхностных дефектов.

#### Литература

- 1. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. Л. Синтез алмазов. Киев: Наук. думка. 1987. 160с.
- 2. Получение, свойства сверхтвердых материалов и перспективные технологии их применения: Сб. науч. тр./АН УССР. Институт сверхтвердых материалов. Киев. 1990-148с.
- 3. Физико-химические свойства сверхтвердых материалов и методы их анализа. Сб. науч. тр./АН УССР. Ин-т сверхтвердых материалов. – Киев. 1987 – 116с.
- 4. Кожогулов О. Ч., Хайдаров К., Мальнев В. И. Исследование механических свойств алмазов АРК/Сверхтвердые материалы. 1993-XII с. 24-26.
- High Pressure Science and Technology: Proc. XIth AIRAPT Iut. Conf.: In 4 vol./ International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology. – Kiev: Naykova Dumka. – 1989. – vol.1 - 4
- 6. Жеенбаев Ж., Хайдаров К., Минбаева Б. Д. Влияние лазерного излучения на прочность фазового состояние синтетического поликристаллического алмаза. Изв. НАН КР., 2002. 4 11-14с.
- Хайдаров К., Минбаева Б. Д. Исследование структуры синтетических поликристаллических алмазов после воздействия лазерного излучения. Вестник ОшГУ. 2003 – 78-81с.
- 8. . Hull E. Y., Malloj G. T. The strength of diamond. J. Eng. Industr., 1966,- Vol 88, P.373-378.

# ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРУ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

# Б.К. Хайдаров, К. Хайдаров

# Институт физико-технических проблем и материаловедения им.академика Ж. Жеенбаева НАН КР

## batik.kg@mail.ru

В работе приводятся результаты исследований влияний низкотемпературных обработок на структуру и фазовый состав моно- и поликристаллов синтетического алмаза (СА).

Введение. В настоящее время весьма актуальна проблема изучения механических свойств и структуры СА с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. В данной работе приводятся результаты исследований прочности и структуры поли- и монокристаллов СА после воздействия на них низких температур (77К).

Получение поли- и монокристаллов алмаза, подготовка образцов и методика экспериментов. К настоящему времени разработано несколько способов синтеза алмазов, но основным - остается выращивание поли- и монокристаллов СА при высоких квазигидростатических давлениях и температурах. В этом методе фазовые переходы графит-алмаз в присутствии катализатора - металла-растворителя осуществляются при давлениях свыше 4 ГПа и температурах более 1400 К в реакционных ячейках специальных твердофазовых аппаратов высокого давления (АВД).

Экспериментальные работы по синтезу поликристаллических алмазов типа карбонадо /1/ для исследований с использованием контейнеров АВД типа наковальни с лункой и тороидом, разработанных авторами, проводились на гидравлическом прессе усилием 5 МН модели ДО137«А» при давлениях порядка 7,7 ГПа и температурах 1400÷1500 К /2/. При этих термодинамических условиях устойчивости алмазной фазы синтезировались поликристаллические алмазы цилиндрической формы диаметром ~ 4,0 мм и высотой 3÷5 мм. Полученные поликристаллы алмаза очищались от графита и металла-катализатора химическим путем – растворением в хлорной кислоте и «царской водке».

Монокристаллы СА были выращены в системе: «углерод (графит)-металл-катализатор» при высоких давлениях и температурах на гидравлическом прессе усилием 20 МН модели ДА-0043. Подготовка образцов к исследованию заключалась в механическом дроблении продуктов пресс-спекания, химическом обогащении, классификации по зерновому составу и визуальном разделении светло-желтых и темных кристаллов. Габитус монокристаллов СА меняется от куба до кубооктаэдра.

Порошковые образцы поликристаллов СА для исследований получались из этих цилиндрических образований путем механического дробления в специальной пресс-

форме с последующей ситовой классификацией по зернистостям.

Для осуществления низкотемпературных обработок образцов СА использовался житкий азот (ЖА), температура кипения которого равна 77 К.

Исследование структурных и фазовых изменений в образцах СА после воздействия на них жидким азотом (ЖА) проводилось структурно-чувствительным методом рентгеновского анализа. Рентгенографические исследования структуры монокристаллов СА проводились с помощью метода Лауэ. Съемку проводили "на просвет" в камере КРОС в излучении кобальта без вращения образца. Для фазового анализа образцов монокристаллов СА применялся метод Дебая.

Прочностные характеристики СА исследовались методом статических испытаний на сжатие, при которых прилагаемая к образцу сжимающая нагрузка возрастает медленно и плавно. Испытания проводились на установке ДА-2М, конструкции сверхтвердых материалов HAH Украины. Института Эта установка предназначена для определения среднего арифметического разрушающего усилия для партии из 50 штук (пробы) единичных зерен алмазных порошков созданием статической нагрузки между ДВУМЯ плоскопараллельными пластинами из электрокорунда. Были проведены испытания на статическую прочность зерен поликристаллов СА фракций: 630/500, 500/400, 400/315, 315/250 и 250/200 мкм.

Экспериментальные результаты и их обсуждения. Ниже, на рис.1, представлены результаты измерений статической прочности на сжатие образцов поликристаллов СА типа природного карбонадо. Здесь в первом столбце указаны зернистости порошков кристаллов, в мкм; во втором столбце - время выдержки образцов в жидком азоте (t), в минутах; в третьем столбце - разрушающая нагрузка (показатель прочности P), в H; в четвертом столбце - разрушающее напряжение ( $\sigma$ ), в ГПа, которое вычисляли по формуле:

$$\sigma = P/S = P/\langle D \rangle^2 , \qquad (1)$$

где S- средняя площадь сечения поликристаллов СА для рассматриваемой фракции; <D> - средний линейный размер поликристаллов для этой же фракции.

Различия в значениях разрушающей нагрузки для образцов каждой фракции указаны в таблице только для исходных образцов, не подвергавшихся криогенному воздействию. Как видно из приведенных данных, эти различия достигают 30-40% от средних значений. Они связаны, прежде всего, с вариациями линейных размеров кристаллов в каждой фракции, достигающих 10-12%. Следовательно, только за счет «размерного фактора» значения разрушающей нагрузки кристаллов могут отклоняться от среднего значения на 20-25%. Отклонения могут быть связаны и с особенностями структуры, состава материала, и с погрешностями измерений. Последние сведены до возможного минимума тем, что измерения в каждом случае проводились для 50 образцов, так что приведенные в табл. 1 данные обобщают результаты измерений на более чем 1700 образцах/3/.

Зависимость коэффициента относительного упрочнения (К<sub>упр</sub>) образцов поликристаллов СА, подвергнутых обработке в жидком азоте (T=77 K) в течение 5 минут, от среднего линейного размера алмазных зерен (<D>) показана на рис.1. Величина К<sub>упр</sub> вычислялась по формуле:

$$K_{ynp} = \frac{(P_{_{\delta op}} - P_{ucx})}{P_{ucx}} \cdot 100\%$$
(2)

где Р<sub>обр</sub> и Р<sub>исх</sub> - показатели статической прочности, обработанных в жидком азоте, и исходных образцов, соответственно. Из этого рисунка видно, что во всех исследованных образцах наблюдается увеличение прочности. Однако, это увеличение проявляется в разной степени у образцов с различными средними линейными размерами. С увеличением «D» алмазных зерен рост К<sub>упр</sub> уменьшается, а при уменьшении среднего линейного размера образца заметно увеличивается К<sub>упр</sub>, достигая 80% для алмазных зерен, у которых «D»=225 мкм.

Анализ данных табл.1 показывает, что для всех исследованных зернистостей поликристаллического СА зависимость разрушающей нагрузки (Р) от времени выдержки в ЖА качественно носит одинаковый характер. Наблюдается заметное увеличение показателя прочности после 5-минутной обработки в ЖА. Дальнейшее увеличение времени выдержки (t выд) до 10 - минут приводит к насыщению

зависимости P=f(t<sub>выд</sub>). При временах обработки образцов СА в ЖА, начиная от 10-ти до 30-минут, величина разрушающей нагрузки остается постоянной в пределах погрешности измерений.

Таблица 1.

Зернистость порошков	Время выдержки	Прочность	Разрушающее
поликристаллов СА, мкм	(t, мин.)	(P, H)	напряжение
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			(σ, ΓΠa)
	0	80±36	0,27
630/500	3	84	
	5	99	
	8	85	
	10	100	
	20	89	
	30	99	
	0	57±20	0,28
500/400	3	62	
	5	74	
	8	70	
	10	75	
	20	68	
	30	73	
	0	36±10	0,28
400/315	3	43	
	5	50	
	8	43	
	10	47	
	20	45	
	30	48	
	0	23±7	0,29
315/250	3	27	
	5	36	
	8	27	
	10	34	
	20	31	
	30	33	
	0	15±5	0,30
250/200	3	20	
	5	27	
	8	24	
	10	26	
	20	23	
	30	26	

Прочность поликристаллов СА различных фракций при различных временах выдержки в жидком азоте

Увеличение прочности поликристаллических алмазов, по-видимому, связано с большим содержанием в них металлических примесей. Значения коэффициента теплового расширения (КТР) у примесей выше по сравнению с алмазными кристаллитами; КТР никеля 14·10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>, КТР хрома 7,78·10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>, КТР алмаза 1,2·10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup> и с изменением дефектности образцов. При быстром охлаждении образцов в жидком

азоте возникает градиент температур, и поверхностные слои испытывают напряжения растяжения, а этому препятствуют более теплые слои сердцевины, испытывающие напряжения сжатия. Последующий отогрев образцов до комнатной температуры, вероятно, может привести, за счет остаточных термических напряжений, к уплотнению алмазных кристаллитов (т.к. металлические включения сжимаются сильнее, чем сам алмаз), увеличению их связи друг с другом и к повышению прочности.



Рис.1. Коэффициент упрочнения поликристаллов СА различной зернистости после 5минутной обработки в жидком азоте.

В работе также проводилось изучение прочности монокристаллов СА до и после воздействия низких температур. Рентгенограммы Лауэ исходного и обработанного жидким азотом в течение 30-минут образцов монокристаллов СА, представлены на рис.2 (а) и (б), соответственно.

На рентгенограммах образцов, подвергнувшихся воздействию низких температур, не трудно заметить появление явления астеризма, заключающееся в том, что вместо округлых интерференционных пятен появляются штрихи или "хвосты" различной длины, направленные к центру рентгеновского снимка.

Возникновение астеризма можно объяснить отражением рентгеновского излучения от участка кристалла, который деформирован или разделен на разориентированные блоки. Нами была оценена величина этой разориентировки для исследованных монокристаллов СА.

В несовершенном кристалле нормали к определенному семейству плоскостей перестают быть параллельными между собой. В связи с этим возникла задача определения пространственного распределения этих нормалей для данного объема образца. Для этой цели используются лауэграммы.

Нами в предположении, что нормали к известным плоским сеткам {hkl} для кристалла заключены в неком конусе с вершиной в точке  $S_0$  и углом  $\beta$  при вершине, выведена формула для вычисления угла разориентировки блоков ( $\alpha$ ) в угловых единицах:

$$\alpha = \Delta \ell R / 4 (R^2 + \ell^2),$$

где,  $\Delta \ell$  - длина штриха, мм; R - радиус, равный 13 мм и  $\ell$  - расстояние от центра съёмки до штриха, мм.

Значения угла α исследованных образцов монокристаллов СА, вычисленные по вышеприведенной формуле, представлены в табл.2.

В результате получено, что угол разориентировки блоков меняется от 17,7' для исходных образцов и до ~ 36' — образцов, обработанных при температуре ЖА (77 К) при временах выдержки 10 и 20 минут.



Рис.2. Рентгенограммы Лауэ монокристаллов СА. а)- исходный кристалл; б) - образец, обработанный в ЖА (t<sub>выд</sub> = 30 минут).

Таблица 2. Угол разориентировки исследованных образцов монокристаллов СА, обработанных ЖА при различных временах выдержки.

N⁰	Время выдержки			α,
П.П.	образцов в ЖА, мин.	l, мм	$\Delta \ell$ , мм	угловые
				минуты
1.	Исходные образцы			
		33,0	2,0	17,7
2.	5,0	33,0	4,0	35,5
3.	10,0	33,2	4,0	36,0
4.	20,0	33,3	4,0	36,0
5.	30,0	33,5	3,0	26,0

Раздробление монокристаллов СА на блоки можно понять, если предположить, что за счет термических напряжений, возникающих в образцах при резких и значительных изменениях температуры вследствие больших различий коэффициентов термического расширения (КТР) алмаза и металлических и графитного включений, содержащихся в монокристаллах СА, и происходит измельчение кристаллических блоков в монокристаллах алмаза.

**Рентгенофазовый анализ.** Для фазового анализа исследованных образцов монокристаллов СА применялся метод Дебая.

Дебаеграммы исходного и подвергнутого обработке жидким азотом образцов монокристаллического алмаза представлены на рис.3 (а) и (б), соответственно. Из рис.3 (а) видна некоторая неоднородность линий, что обусловлено различным зерновым составом порошкового образца монокристаллического алмаза. Из дебаеграммы обработанного жидким азотом образцов (рис.3 б) свидетельствует о том, что линии на ней стали более однородными. Это указывает на разориентирование отдельных фрагментов и дробление их на части.



Рис.3. Рентгенограммы Дебая монокристаллов СА. а)- исходный кристалл; б) - образец, обработанный в ЖА (t<sub>выд</sub> = 20 минут).

В табл.3 дается расчет данной рентгенограммы. Период решётки алмаза  $\alpha$ =0,3565±2·10<sup>-4</sup> нм. Присутствие на рентгенограмме только одной линии графита говорит о его небольшом количестве.

монокристаллического алмаза									
N⁰	2 L	ө,град.	α(β)	d <sub>HKl</sub>	HKL	Фаза			
1	50,50	24,92	α	2,12	100	графит			
2	52,0	25,67	α	2,06	111	алмаз			
3	90,0	44,80	α	1,270	220	алмаз			
4	113,0	56,37	α	1,074	311	алмаз			
5	164,45	82,22	β	0,817	311	алмаз			

Таблица 3. Результаты расчета рентгенограммы исходных образцов монокристаллического алмаза

Результаты расчета рентгенограммы образцов монокристаллов СА, обработанных ЖА, представлены в табл.4.

	almasa, nodbepkennoro iniskoremieparyphon oopaoorke.									
N⁰	2 L	ө,град	α (β)	d <sub>HKl</sub>	HKL	Фаза				
1	50,0	24,67	α	2,114	100	графит				
2	57,50	65,42	α	2,085	111	алмаз				
3	92,50	46,05	α	1,243	220	алмаз				
4	113,5	56,62	α	1,071	311	алмаз				
5	163.36	83.635	α	0.892	400	алмаз				

Таблица 4. Результаты расчета рентгенограммы образцов монокристаллического алмаза, подверженного низкотемпературной обработке.

Сравнение результатов таблиц 3 и 4 показывает, что фазовый состав и период кристаллической решетки монокристаллов СА практически не изменяются после обработки жидким азотом. Период решетки, охлаждённого в ЖА, монокристаллического алмаза  $\alpha = 3,566 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  А°.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Обнаружено, что воздействие низких температур (77 К) на поликристалл СА типа карбонадо приводит к увеличению их прочности до 1,8 раза по сравнению с исходными кристаллами.

2. Выявлено, что низкотемпературная обработка приводит к образованию блочной структуры в монокристаллах синтетического алмаза. Определены углы разориентировки блоков, которые меняются от 17 до 36 угловых минут в зависимости от условий обработки образцов жидким азотом.

3. Получено, что фазовый состав и период кристаллической решетки монокристаллов синтетического алмаза, в отличие от поликристаллических алмазов типа карбонадо, практически не изменяются после обработки жидким азотом.

## Литература

- 1. Верещагин Л.Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. М.: Наука 1982. 328с.
- Хайдаров К. Исследование материалов контейнеров твердофазовых аппаратов высокого давления / Тр. Междунар. конф.: «Развитие информационнокоммуникационных технологий в информационном обществе: состояние и перспективы», Бишкек, 28-29 октября 2004 г. – С. 273 - 278.
- Кожогулов О.Ч., Хайдаров Б.К. Изучение влияния низких температур на прочностные свойства поликристаллов синтетического алмаза. // Вестник. КНУ им. Ж. Баласагына. «Физика и физическое образование: достижения и перспективы развития». – Бишкек, 2006. Сер. 3, в. 3. С. 24-28.

# К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

# Д.В. Петухов, Б.А. Рогов

ЗАО «Северо-западная инжиниринговая корпорация»; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Институт холода и биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия

# d\_petuhov2011@mail.ru

Выполнен анализ методов определения степени кристаллизации жировых компонентов и жиросодержащих дисперсных систем [1].

Широко известен метод определения твердой фазы в зависимости от объемного расширения жиров от температуры, который равен отношению зависимости изменения удельного объема при частичном отвердевании к изменению удельного объема при полном отвердевании. Рекомендована формула для расчета массовой доли твердых глицеридов (триглицеридов).

Рассмотрен также метод определения величины жидкой фазы в жировых продуктах на основе данных о значениях энтальпии в области температур фазовых превращений.

Предлагается метод расчета степени кристаллизации жировых продуктов при полученных значениях энтальпии и теплоты кристаллизации для требуемых диапазонов температур [2].

Общая функциональная зависимость для определения степени кристаллизации (*K*) имеет следующий вид:

$$K = f(H_{\phi.n}, c_o, a, t_o, t, L_{\phi.n})$$
,

где  $H_{\phi,n}$  – значения энтальпии фазового перехода для заданного диапазона температур; *a*,  $c_o$ ,  $t_o$  – характеристики расчетного коэффициента, удельной теплоемкости и температуры жирового компонента на границе фазового перехода из твердого состояния; t – температура, при которой определяется значение степени кристаллизации;  $L_{\phi,n}$  – теплота фазового перехода.

Расчет степени кристаллизации по указанной методике выполняется в каждом конкретном случае и использован в методиках инженерного расчета кристаллизационного оборудования жироперерабатывающих производств.

# Литература

1. Рогов Б.А. О степени кристаллизации пищевых жиров и масел в области фазовых переходов // Масло-жировая промышленность. 1992. №5-6, С.25-26.

2. Рогов Б.А. Технологическое оборудование для производства жировой продукции: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2005. – 181 с.

# ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ ЛЕННАРД-ДЖОНСА ДЛЯ ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ

# О.Б. Цветков, Ю.А. Лаптев

#### Институ холода и биотехнологий СПБ НИУ ИТМО

#### max\_iar@gunipt.spb.ru

Интерес к теоретическим исследованиям вязкости газовых смесей в общем аспекте изучения теплофизических свойств хладагентов чрезвычайно велик. Прежде всего, это выражает потребности современной холодильной техники, масштабно переходящей на применение гидрофторуглеродов, преимущественное особенно ИХ смесевых композиций вместо всё еще широко используемых, но уже запрещаемых, соединений. Согласно молекулярно-кинетической озоноразрушающих теории характеристики процессов переноса в многоатомных газах могут быть получены через модельные потенциалы, которые определяют силы межмолекулярного взаимодействия. Строгий теоретический расчет межмолекулярного потенциала многоатомных газов даже в современных условиях выходит за рамки вычислительных возможностей. Поэтому для описания макросвойств, в рассматриваемом случае – коэффициентов вязкости газов и их смесей, использован в приближении сферически симметричного силового поля модельный потенциал (12-6) Леннард-Джонса. Параметры потенциала получены в работе из результатов сравнительного анализа весьма скупой информации об экспериментальных данных (особенно для смесей), имеющихся в литературе. Некоторые значения для индивидуальных хладагентов  $\sigma$  и  $\varepsilon$  приведены в таблице. В

Некоторые значения для индивидуальных хладагентов  $\sigma$  и  $\varepsilon$  приведены в таблице. В таблице указаны также значения характеристик, найденные для азеотропной смеси R507. Экспериментальные значения вязкости разреженных газов сравнены с результатами теоретического расчета. Описаны и обобщены методы получения параметров межмолекулярного взаимодействия смесей из известных характеристик гидрофторуглеродных компонентов.

Таблица

Хладагент	<i>Е / К</i> ,К	$\sigma$ , HM	Хладагент	<i>ε / k</i> ,К	$\sigma$ , HM
R134a	221,3	0,5289	R152a	354,84	0,46115
R125	261,39	0,5101	R507	274,6	0,4966
R125	266,2	0,4987	R143a	289,0	0,5101
R123	340,0	0,560	R32	289,65	0,4098
R143a	300,0	0,480			

Параметры модельного потенциала 12-6

# ИНТЕГРАЛЫ СТОЛКНОВЕНИЙ В КОНТЕКСТЕ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ МНОГОАТОМНОГО РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА ТРИФТОРЭТАНА

#### О.Б. Цветков, Ю.А. Лаптев

#### Институ холода и биотехнологий СПБ НИУ ИТМО

#### max\_iar@gunipt.spb.ru

Вязкость разреженных газов, как и другие кинетические коэффициенты, может быть описана с помощью эффективных потенциалов взаимодействия молекул. В частности, для вязкости в терминах интегралов столкновений

$$\eta \approx \frac{M^{1/2}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)^*}},\tag{1}$$

где  $\eta$  – вязкость, M – молекулярная масса,  $\Omega^{(2,2)*}$  – приведенный интеграл столкновений,  $\sigma$  и  $\varepsilon/k$  – диаметр столкновений и глубина потенциальной ямы эффективного усредненного потенциала взаимодействия соответственно в единицах длины и энергии.

В качестве апробированного приближения принята модель потенциала Леннард– Джонса. Возможность подобного подхода была рассмотрена в [1] для пентафторэтана. В расчетах приведенного интеграла столкновений  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  использовали зависимость зависимости

$$\Omega_{\rm III}^{(2,2)^*} = \Omega_{\rm JII}^{(2,2^*} + \frac{0,2\delta^2}{T^*}$$
(2)

И

$$\Omega_{\Pi\Pi}^{(2,2)^*} = 0,7616(1 + \frac{1,09}{T^*})$$
(3)

для моделей потенциалов Штокмайера и Леннард–Джонса соответственно. Модель Штокмайера рекомендуют для полярных газов, но для вязкости, как показали расчеты [1, 2], ее влиянием можно пренебречь.

В настоящих расчетах интегралов взаимодействия рассматривались также известные в литературе зависимости [3, 4]

$$\Omega^{(2,2)^*}(T^*) = a(T^*)^b + c\exp(gT^*) + d\exp(fT^*), \tag{4}$$

где a = 1,155; b = -0,1462; c = 0,3945; d = 2,05; f = -2,168; g = -0,6672и

$$\Omega^{(2,2)^*} = \exp[a_0 + a_1 \ln T^* + a_2 (\ln T^*)^2 + a_3 (\ln T^*)^3 + a_4 (\ln T^*)^4], \quad (5)$$

где  $a_0 = 0,45667; a_1 = -0,53955; a_2 = 0,187265; a_3 = -0,03629; a_4 = 0,00241;$  $T^* = T/(\varepsilon/k)$  – приведенная температура.

Выполнены расчеты для трифторэтана – озонобезопасного хладагента R143a. Термодинамические свойства R143a приведены в табл. 1 [5].

Таблица 1

Химическая формула	<i>М</i> , кг/кмоль	$T_{\rm кp}$ , К	$p_{\rm кp}$ , МПа	$ ho_{ m kp}$ , кг/м $^3$	Т <sub>нк</sub> , К
$C_2H_3F_3$	84,040	345,860	3,761	434,0	225,4

Основные свойства трифторэтана

Параметры  $\sigma$  и  $\varepsilon/k$  принимали по рекомендованным значениям или расчетным зависимостям [4, 6–8].

Расчет интегралов столкновений проводили после сопоставления вышеприведенных уравнений (2)–(5) по соотношению Кестина [4]. Результаты сравнения расчетных значений вязкости при различных параметрах межмолекулярного взаимодействия с экспериментальными данными [9] иллюстрирует табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных значений
вязкости газообразного R143a [9] с расчетными значениями
при различных параметрах межмолекулярного взаимодействия

	Расхождение, $\delta = 100(\eta_{ m pacv} - \eta_{ m экc})/\eta_{ m экc}$ , % при различных					
	параметрах межмолекулярного взаимодействия					
1, К	$\sigma$ =4,9079 Å	$\sigma$ =4,8000 Å	$\sigma$ = 4,8647 Å;	$\sigma$ = 5,6088 Å;		
	$\varepsilon/k = 288,90 \text{ K}$	$\varepsilon/k = 300,00 \text{ K}$	<i>ε / k</i> = 246,6 К	$\varepsilon/k$ = 160,99 K		
233,15	-1,13	0,02	9,87	2,25		
153,15	-0,40	1,81	10,78	1,29		
173,15	0,05	2,38	10,76	0,25		
293,15	0,26	2,70	10,56	-0,85		
313,15	0,33	2,87	10,23	-1,94		
333,15	0,24	2,86	9,77	-3,06		

# Список литературы

1. Цветков О.Б., Лаптев Ю.А. О корреляциях для расчета потенциалов взаимодействия молекулярных моделей при оценке макропараметров пентафторэтана (R125)// Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке: тр. 5-й МНТК, 22–24 ноября 2011 г. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2011. – С. 165–167 (CD–ROM). ISBN 978–5–89565–237–4. 2. Асамбаев А.Ж. Теплопроводность жидких и газообразных хладагентов и их растворов – заменителей ХФУ// Дисс. канд. техн. наук. – СПб.: ЛТИХП, 1991. – 167 с. 3. Thodos G. The Prediction of transport properties of pure gaseous and liquid substances// A.I.Ch.E. Journal. – 1961. – Vol. 6, N 5. – P. 257.

4. Le Neindre B., Garrabos Y., Kim M.S. Measurements of the thermal conductivity of HFC-143a in the temperature range from 300 to 500 K at pressures up to 50 MPa// Proc. 14<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 2000. – 42 p.

5. Currently most reliable values for properties of pure hydrofluorocarbons/ H. Sato, N. Kagava, M.J. Assael et all./ Proc. of Commission B1, Poderborn, 2001/5. - P. 111-115.

6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1971. – 704 с.

7. Stiel L.I., Thodos G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures// A.I.Ch.E. Journal. – 1960. – Vol. 6, N 12. – P. 264.

8. McLinden M.O., Klein S.A. Perkins R.A. An extended corresponding states model for the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures// Int. J. Refrigeration. – 2000. – Vol. 23. – P. 43-63.

9. Takahashi Y., Shibasaka-Kitakawa N., Yokoyama C. Viskosity of gaseous HFC-143a (1,1,1-Trifluoroehane) under high pressures// Int. J. Thermophys. – 1999. – Vol. 20. – P. 435-443.

# СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИБЛИЖЕННО АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И В ВИДЕ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

#### Е.В. Тамбулатова, С.В. Сергеев

## СПбНИУ ИТМО ИХиБТ, Санкт-Петербург, Россия

#### kuslieva@bk.ru

1. Информация о теплофизических характеристиках как функциях температуры играет ключевую роль в инженерных расчетах тепловых процессов в самых разных отраслях.

2. Для исследования таких материалов разработаны комплексные динамические методы измерений, базирующиеся на теории монотонного режима, которая является обобщением квазистационарных и регулярных методов.

3. Использование традиционных методов монотонного режима для исследования ТФХ влагосодержащих материалов наталкивается на известные трудности, связанные с ярко выраженной зависимостью теплофизических коэффициентов от температуры, приводящей к сильной нелинейности.

4. Наиболее перспективными методами определения теплофизических характеристик являются методы, основанные на решении коэффициентных обратных задач нестационарной теплопроводности. В этом случае по известным краевым условиям и результатам измерения температуры внутри тела определяется зависимость теплофизических характеристик материала от температуры. Используется экстремальная постановка с введением функционала квадратичной невязки по температурам, измеряемым в опыте.

5. В области температур фазовых переходов и начальной стадии при подстановке найденных значений теплофизических коэффициентов наблюдается отклонение значений расчетных и опытных температур превышающее 10 %.

6. Для всех видов образцов результаты восстановления коэффициентов ТФХ через решение обратной задачи хорошо согласовывались со значениями, вычисленными традиционным аналитическим методом. Однако следует отметить, что для каждого вида образца потребовалось оптимизировать как выбор шага дискретизации расчетной области, так и способы минимизации функционала невязки. Так метод градиентного спуска оказался весьма чувствителен к разрывным зависимостям коэффициентов от температуры. В случае с дистиллированной водой в окрестности нулевой температуры наблюдалось значительное замедление сходимости алгоритма минимизации.

7. Значения теплофизических коэффициентов, поученные по методу обратной задачи, оказались более точными в диапазонах температур начальной стадии и фазового перехода, расхождение значений опытных и расчетных температур при этом не превышало 3%. Напротив, в диапазонах температур ниже минус 20, наблюдались значительные осцилляции решения и традиционные подход к вычислению ТФХ оказывался более надежным.

8. Традиционный метод расчета ТФХ дает хорошее первое приближение. Используя эти значения при решении обратной задачи, удается заметно ускорить расчет за счет сокращения числа итераций, а главное такая исходная информация значительно повышает устойчивость решения в том числе и к погрешности входных данных эксперимента.

# ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

# Г.Г. Гусейнов

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

## guseinovgg@mail.ru

Абсолютным методом плоского горизонтального слоя экспериментально исследована теплопроводность водных растворов ортофосфорной кислоты с концентрациями 8%; 15,5%; 50% (вес. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), в интервале температур 293 - 400К и при давлениях 0.1 – 15МПа.

Погрешность измерения теплопроводности не превышает 2 %.

По результатам экспериментальных исследований построены температурные, концентрационные и барические зависимости теплопроводности растворов. Ход и поведение теплопроводности объяснено ее связью со структурой жидкости.

## Введение.

Для расчета теплообменных процессов и проектирования новых установок в атомной энергетике, химической промышленности и металлургии необходимы данные по теплофизическим свойствам растворов, в том числе и теплопроводности водных растворов неорганических кислот. Этой задаче отвечает экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты [1].

Исследования теплопроводности водных растворов кислот проведены в ряде работ [2-8], но объем этих исследований недостаточен. Вообще отсутствуют данные по экспериментальному исследованию теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты при высоких температурах и давлениях.

Чтобы ликвидировать этот пробел, нами и были проведены экспериментальные исследования теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты.

## Постановка задачи.

Цель проведенных исследований заключалась в получении экспериментальных данных по теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты с концентрациями 0 - 50% (вес. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), в интервале температур 293 - 400К и при давлениях 0.1 – 15МПа, и выявления их температурных, концентрационных и барических зависимостей.

Для приготовления растворов использованы: ортофосфорная кислота (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) марки ОСЧ по ГОСТ 4204 – 77, дистиллированная вода трехкратной перегонки.

Концентрацию водного раствора определяли при помощи образцовых ареометров, а затем выражали в массовых долях.

Исследована теплопроводность растворов в области, соответствующей по диаграмме состояния жидкой фазе [9].

## Методы испытаний.

Для измерения теплопроводности растворов использован прибор по методу плоского горизонтального слоя, и коррозионностойкая ячейка из тантала, титана и фторопласта-4, снабженная фторопластовым сильфоном.

Подробности о конструкции устройства и методики определения теплопроводности приведены в работе [10].

Для расчета теплопроводности применяли формулу:

$$\lambda_{\rm p} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot (\Delta \mathbf{T}_{\rm p})^{-1} \tag{1}$$

где,  $\lambda_p$  – коэффициент теплопроводности, [Вт/(м·К)]; Р – мощность, создающая тепловой поток, [Вт]; L – толщина слоя раствора, [м];  $\Delta T_p$  – перепад температуры в слое раствора, [К]; S – площадь рабочей поверхности прибора, [м<sup>2</sup>].

При оценке перепада температуры на слое исследуемого вещества учитывалось падение температуры на толщине металла, от концов термопары (от спая) до рабочих поверхностей "горячей" и "холодной" пластин устройства для измерения теплопроводности:

$$\Delta T = \Delta T_{\mu 3M} - \Delta T_{M} \qquad (2),$$

где  $\Delta T_{изм}$  - перепад температуры, измеренный дифференциальной термопарой,  $\Delta T_{M-}$  перепад температуры по толщине металла.

Температуру определяли при помощи медь - константановых термопар, которые индивидуально градуировались по образцовому платиновому термометру сопротивления.

Погрешность определения коэффициента теплопроводности не превышающей 2%.

Измерения коэффициента теплопроводности проводились по изобарам с последующим изменением давления от 0.1 МПа до 15 МПа.

#### Результаты исследования.

В работе приводятся результаты экспериментального исследования теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты с концентрациями 8%; 15,5%; 50% (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в интервале температур 293 – 400К и давлениях 0,1 – 15МПа.

Исследована теплопроводность растворов в области, соответствующей по диаграмме состояния жидкой фазе.

По результатам экспериментальных исследований построены графики температурных, концентрационных и барических зависимостей теплопроводности для системы H<sub>2</sub>O - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, которые приведены на рис.1.



Рис.1. Зависимость теплопроводности от температуры для воды и водных растворов ортофосфорной кислоты, при давлениях 0.1 - 15МПа по различным концентрациях (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – по данным автора.

На рис. 1 показана температурная зависимость теплопроводности для системы H<sub>2</sub>O - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, с концентрациями 8 %; 15,5 %; 50 % (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в интервале температур 293 – 400 К и давлениях 0,1 – 15 МПа.

Из рис. 1 видно, что температурная зависимость теплопроводности для системы H<sub>2</sub>O - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> напоминает ход - поведение теплопроводности дистиллированной воды.

Также видно, что теплопроводность для водных растворов ортофосфорной кислоты с повышением температуры при давлениях 0,1МПа - 15МПа и различных концентрациях растут, и меньше теплопроводности воды, во всем исследованном интервале температур.

Положительный температурных ход для теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты в интервале температур 290-400 К, по видимому, может быть объяснено теорией теплопроводности чистой воды, развиваемой в работе [11], в\_соответствии с льдоподобной моделью структуры воды [12].

Из графика рис. 2 концентрационной зависимости теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты видно, что с повышением концентрации раствора теплопроводность для этой системы падает.



Рис.2. Зависимость теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты от концентрации при давлении 0.1МПа и различных температурах – данные автора. Точки слева направо: 1,22,3,7 – данные автора, 4-6,8-12 данные [6], [5].

Уменьшение теплопроводности с ростом концентрации для системы  $H_2O - H_3PO_4$  (см. рис.2) можно объяснить ее связью со структурой жидкости. Общепризнанно, что в полярных жидкостях, таких как вода, существует квазикристаллическая структура, вызванная ближней упорядоченностью [13]. При добавлении электролита к воде ионы стремятся разрушить существующую ближнюю упорядоченность и создать новую структуру, в которой диполи растворителя ориентированы вокруг каждого иона. При повышении концентрации этот эффект увеличивается, большая часть молекул растворителя находится в сольватных оболочках ионов и не может участвовать в процессе переноса тепла. Находясь в растворе, ион как бы экранирует передачу тепла от одной молекулы к другой, что в конечном счете уменьшает теплопроводность раствора. По Самойлову О. Я. [14], размещаясь в полостях каркаса, ионы препятствуют перемещению молекул воды, сошедших с положения равновесия в результате теплового движения.

С увеличением концентрации раствора теплопроводность падает по сравнению с теплопроводностью дистиллированной воды. Это можно объяснить тем, что разрушается каркас структуры воды ионами, связь  $H_2O - H_2O$  замешается  $H_2O - ион$ , вследствие чего затрудняется трансляционное тепловое движение ионов и молекул. Схожесть теплопроводности раствора и растворителя показывает, что по-видимому, именно растворитель влияет на поведение теплопроводности раствора, несмотря на изменения, вносимые растворителем.

Влияние давления на теплопроводность воды и водных растворов ортофосфорной кислоты приведены на рис.3. Из нее видно, что при значениях давления 0 - 15МПа, при которых производились исследования, давление оказывает незначительное воздействие (0-2,5 %) на теплопроводность растворов.



Рис..3. Зависимость теплопроводности воды и водных растворов ортофосфорной кислоты от давления при температуре 293,15К и различных концентрациях (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)– данные автора.

Результаты экспериментальных исследований по теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты мы решили интерпретировать. Исследованные системы являются жидкостями – водными растворами электролитов. Окончательной теории жидкого состояния на сегодняшний день нет. Одну из теорий жидкого состояния и механизмов передачи тепла в жидкостях выдвигает Френкель Я.И. [16]. По Френкелю Я.И., тепловое движение частиц жидкости состоит из малых движений – колебаний и вращательных качаний около временных положений равновесия и прыжковых (скачкообразных) перемещений частиц в другое положение равновесия. При этом молекулы, обладающие большей энергией, отдают ее молекулам, имеющем меньшую энергию. Таким образом, происходят скачкообразные движения – трансляционные тепловые движения частиц в жидкостях. Вода имеет тетраэдрическую структуру, при которой каждая молекула окружена по тетраэдру четырьмя другими молекулами [15]. По Берналу и Фаулеру [15] в воде сосуществуют три типа расположения молекул: лед-I, лед-II, лед-III. Самойлов О.Я. [14] предположил, что ответственным за передачу тепла в растворах электролитов, скорее всего, является структура жидкости. Опираясь на льдоподобную структуру воды, предложенную [15], и учитывая теорию жидкого состояния Френкеля Я.И. [16], Самойлов О.Я. [14] предлагает теорию и модель структуры жидкой воды и водных растворов электролитов на основе теории гидратации ионов. Вода имеет квазикристаллическую структуру (каркас) подобной структуре льда тетраэдрическую структуру [14], в вершинах которых размещены молекулами воды, с находящимися внутри каркаса пустотами. Молекулы в воде соединены посредством водородных связей [13]. При растворении в воде кислот, щелочей и солей, последние диссоциируются на ионы (катионы и анионы), ответственным за появление таких частиц в растворе является диэлектрическая проницаемость воды [17].

Исследование коэффициента теплопроводности дает качественное представление об изменениях в структуре раствора и взаимодействия частиц в системе, поможет понять

механизмы передачи тепла в растворе, т.к. она является структурно – чувствительной характеристикой.

Уменьшение теплопроводности раствора по сравнению с теплопроводностью воды, по нашему мнению, объясняется тем, что растворенные ионы производят существенные изменения в структуре растворителя, т. е. воды, в связи, с чем уменьшается трансляционное тепловое движение, как самих ионов, так и молекул воды. Хотя теплопроводность раствора и ниже теплопроводности растворителя, при нагревании можно заметить их одинаковую изменяемость (в интервале температур 290–400К). Теплопроводность раствора при нагревании изменяется в том же направлении, что и теплопроводность растворителя. Это указывает на то, что, по-видимому, именно растворитель влияет на изменение теплопроводности раствора, несмотря на изменения, вносимые растворенными ионами. Уменьшение теплопроводности для системы H<sub>2</sub>O–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с повышением концентрации мы объясняем влиянием растворенных ионов на структуру воды, вследствие чего уменьшается трансляционное тепловое движение ионов и молекул.

Экспериментальные данные теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты в зависимости от температуры и концентрации при давлении 0,1МПа были аппроксимированы уравнением:

 $\lambda = x * \sum A_{io} (T * 10^{-2})^{i} + (1 - x) * \sum A_{i1} (T * 10^{-2})^{i}$  (3), где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности [ Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ]; x – концентрация (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); T – температура [ K ].

Для определения коэффициентов уравнения (3) был применен метод наименьших квадратов. Значения коэффициентов для системы H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов уравнения (3) для расчета значений теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты при различных концентрациях, температурах и давлении 0.1МПа

A <sub>00</sub> = - 0.41675008220228	A <sub>01</sub> = - 0.27772984533420
$A_{10} = 0.37593594962283$	$A_{11} = 0.43813252566553$
A <sub>20</sub> = - 0.03637742396507	A <sub>21</sub> = - 0.04907176935936

В таблице 2 приведены значения теплопроводности для системы H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при давлении 0,1МПа в зависимости от температуры и концентрации (масс. долях), приведенные к целым значениям температуры, рассчитанные по аппроксимирующему ·

#### Таблица 2.

Значения теплопроводности (Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) воды и водных растворов ортофосфорной кислоты в зависимости от температуры, концентрации (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при давлении 0.1 МПа, приведенные к целым значениям температуры, рассчитанные по аппроксимирующему уравнению (3).

Т, К	C = 0 %	C = 8 %	C = 15.5 %	C = 50 %		
293.15	0.58	0.57	0.55	0.48		
313.15	0.61	0.60	0.58	0.51		
333.15	0.64	0.62	0.61	0.53		
353.15	0.66	0.64	0.63	0.56		
363.15	0.67	0.65	0.64	0.57		

Средние относительные погрешности измерения для водных растворов ортофосфорной кислоты составили  $\delta = \pm 1,65$  %.

Анализ концентрационной и температурной зависимости экспериментальных данных коэффициента теплопроводности водных растворов H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> указывает на значительные отклонения этих зависимостей от правила аддитивности рис.4.



Рис.4. Зависимость отношения разности экспериментальных и рассчитанных по правилу аддитивности к экспериментальным значениям теплопроводности от температуры для системы H<sub>2</sub>O–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при давлении 0,1 МПа и различных концентрациях (масс. доли H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)– данные автора.

Это выражается в отклонении зависимости  $\lambda = f(c)$  от прямой в соответствующей формуле:  $\lambda_p = \lambda_1 \cdot x_1 + \lambda_2 \cdot x_2$ 

где  $\lambda_p$  - коэффициент теплопроводности раствора;  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  - коэффициент теплопроводности воды и второй компоненты; x<sub>1</sub> и x<sub>2</sub> - соответственно, массовые доли компонентов раствора.

Из рис.4 видно, что наблюдаемые отклонения для системы H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в исследованных нами концентрациях растворов, не превышает 4 %.

Получив экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты, нами был проведен анализ имеющихся в литературе формул, позволяющих рассчитать теплопроводность ассоциированных жидкостей и сравнить с полученными нами экспериментальными данными. Анализ показывает, что наиболее приемлемыми для расчета теплопроводности растворов являются формула Риделя [3]. Такой вывод сделан нами, исходя из того, что из литературы можно найти (в определенном интервале температур и давлений) значения других параметров, входящих в эти формулы.

Риделем Л. была предложена следующая формула для вычисления коэффициента теплопроводности водных растворов при 20°С :

$$\lambda_{3} = \lambda_{B} + \Sigma \alpha_{i} \cdot C_{i}$$
(5),

(4),

где  $C_i$  - концентрация электролита в молях на литр воды;  $\alpha_i$  – коэффициенты, характерные для каждого иона.

Нами был проведен расчет теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты для концентраций 8%; 15,5% и 50% (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в интервале температур 290-373К при давлении 0,1МПа по формуле Риделя Л. (5).

Результаты сравнения отображены на рис.5.



Из графика видно, что рассчитанные значения теплопроводности для системы  $H_2O-H_3PO_4$  систематически выше, по сравнению с экспериментальными данными полученными нами, и расхождения составляют до 24%. Причину такой большой разницы мы видим в том, что, повидимому, неправильно были определены значения ( $\alpha_i$ ) для анионов (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) Риделем Л.

#### Выводы.

В работе экспериментально исследована теплопроводность водных растворов ортофосфорной кислоты с концентрациями 0-50 % (вес. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), в интервале температур 293 – 400 К и при давлениях 0.1 – 15 МПа.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил обнаружить новые закономерности (концентрационные и температурные) в поведении теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты, а поведение теплопроводности растворов объяснить с изменением структуры воды под влиянием растворенных компонентов.

На основе обработки экспериментальных данных на ЭВМ получены аппроксимирующие уравнения для концентрационной и температурной зависимости теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты.

Сделаны выводы о применимости принципа аддитивности для оценки теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты для исследованных концентраций.

#### Список литературы

- 1. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. / Под ред. Н. Н. Постникова. М.: Химия, 1976. 335с.
- 2. Riedel L. Die Wärmeleitungsfähigkeit von wässringen Lösungen starker Elektrolyte // Chemie Enginieur Technik. 1951. v.23. p.59.
- 3. Turnbull A.G. Thermal conductivity of phosphoric acid-water mixtures at 25°C // J. Chem. Eng. Data., 1971, v.16, № 1, p. 79 83.
- 4. Turnbull A.G. Thermal conductivity of phosphoric acid. // J. Chem. Eng. Data., 1965, v.10, № 2, p. 118 119.
- 5. Luff B.B., Wakefield Z.T. Thermal conductivity of phosphoric acid. // J. Chem. Eng. Data, 1969, 14, № 2, p.254 256.
- 6. Бланкштейн В.А., Любченко Т.В., Вольфкович С.И. Исследование теплопроводности ортофосфорной кислоты // Вестник МГУ, Серия II, Химия, 1973, т.14, № 3, с.365 367.
- Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. – М.: Химия, 1988. – 416с.
- 8. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.- 464c
- 9. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде.- Л. Химия, 1972. 248с.
- 10. Гусейнов Г.Г. Исследование теплопроводности водных растворов электролитов и пористых материалов, насыщенных флюидом // Fizika, Baki, Elm, 2007. Т. 13. N. 1-2. С. 13-25.
- 11. Андрианова И.С. Самойлов О.Я., Фишер И.З. Теплопроводность и структура воды // Журнал структурной химии. 1967, т.8,35, с.813-817
- 12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: 1957. 181с
- 13. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 172с.
- 14. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: 1957. 180с.
- 15. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // УФН. -1934. т.14, №5, С. 586 -644.
- 16. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей Изд. АН СССР, 1946.
- 17. Максимова И.Н., Правдин Н.Н., Разуваев В.Е. Растворы электролитов в высоко и низко температурном режимах. Л.: Изд. ЛГУ, 1980. 128с.

# КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЖИДКОСТЕЙ

# Г.Г. Гусейнов

## ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

#### guseinovgg@mail.ru

Показана применимость фундаментальных уравнений, таких как: Дебая, Предводителева–Варгафтика, Риделя для оценки теплопроводности водных растворов неорганических кислот и щелочей.

#### Введение.

В литературе имеется множество эмпирических, полуэмпических уравнений описывающих поведение теплопроводности органических и неорганических жидкостей и их растворов.

Многие из этих уравнений имеют ограничения по применимости, в плане органического или неорганического рода жидкости, или описывают поведение теплопроводности растворов в ограниченных интервалах температур, давлений и концентраций. Поэтому нужны надежные уравнения, описывающие поведение теплопроводности растворов

Поэтому, получив экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов кислот и щелочей, нами был проведен анализ имеющихся в литературе формул [1-8], позволяющих рассчитать теплопроводность ассоциированных жидкостей и сравнить их с полученными нами экспериментальными данными.

Проведенный нами анализ показывает, что наиболее приемлемыми для расчета теплопроводности растворов являются формулы: Дебая [1,2], Риделя [4]; Варгафтика - Осьминина [6]. Такой вывод сделан нами, исходя из того, что из литературы можно найти (в определенном интервале температур, давлений и концентраций) значения других фундаментальных параметров, входящих в эти формулы.

Целью наших исследований являлась проверка применимости фундаментальных уравнений, таких как: Дебая, Предводителева–Варгафтика, Риделя для оценки теплопроводности водных растворов электролитов.

Используя наши данные по теплопроводности водных растворов кислот и щелочей, были проведены корреляции между теплопроводностью и некоторыми характеристиками вещества, такими как: плотность, скорость звука, изобарная и изохорная теплоемкости.

Исследовали возможность применения для описания процесса переноса тепла в растворах электролитов концепции Дебая о гиперакустических колебаниях [1,2], и вообще, применимость формулы Дебая для определения коэффициента теплопроводности водных растворов электролитов:

$$\lambda = 1 / 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{L})$$
(1),

Располагая надежными экспериментальными данными по теплопроводности и изохорной теплоемкости для системы H<sub>2</sub>O-NaOH мы решили исследовать корреляцию между: отношением теплопроводности к скорости звука ( $\lambda_{T}$  /  $u_{T}$ ), при постоянной температуре, и объемной теплоемкостью ( $c_{p}$ · $\rho$ ); температуропроводностью [ $\lambda_{T}$  / ( $c_{p}$ · $\rho$ )] и скоростью звука ( $u_{T}$ ); теплопроводностью ( $\lambda_{T}$ ) и скоростью звука ( $u_{T}$ ); теплопроводностью ( $\lambda_{T}$ ) и скоростью звука ( $u_{T}$ ); температуропроводностью [ $\lambda_{T}$  / ( $c_{p}$ · $\rho$ )] и характеристическим размером жидкости ( $\rho^{1/3}$ . М <sup>-1/3</sup>). Подобные исследования не были проведены лишь по причине того, что отсутствовали экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности и изохорной теплоемкости. Кроме того, система гидроксид натрия - вода является одной из заслуживающих всестороннего исследования объектов, так, как по этой системе имеются надежные данные по теплофизическим свойствам [9-13, 15, 16].

На рис.1. показана корреляция между теплопроводностью и скоростью звука для системы H<sub>2</sub>O-NaOH.



Рис.1. Корреляция между теплопроводностью и скоростью звука для системы H<sub>2</sub>O-NaOH.

При различных концентрациях, температурах и давлении 0,1МПа ( $\lambda_{T}$ ) – данные автора,  $u_{T}$ ) – заимствована из [12,15].

Из корреляции между теплопроводностью ( $\lambda_{T}$ ) и скоростью звука ( $u_{T}$ ) для системы H<sub>2</sub>O-NaOH при различных концентрациях, давлении 0,1МПа по изотермам, показанным на рис.1 (на графике темные знаки), можно сказать, что в пределах погрешности экспериментальных данных по теплопроводности ( $\lambda_{T}$ ) и скорости звука ( $u_{T}$ ), между ( $\lambda_{T}$ ) и ( $u_{T}$ ) соблюдается линейная зависимость, т.е. между ( $\lambda_{T}$ ) и ( $u_{T}$ ) прямо пропорциональная зависимость. По Филиппову Л.П. [14], это является критерием того, что подтверждает утверждения Дебая [1,2] о том, что в жидкостях передача тепла осуществляется гиперакустическими волнами – колебания среды – фононами. При построении графика вместо скорости гиперзвука взята скорость звука для системы H<sub>2</sub>O-NaOH - [12,15].

Была проведена корреляция между отношением теплопроводности к скорости звука ( $\lambda_{T}/u_{T}$ ) и изохорной теплоемкостью ( $c_{v}$ ) –рис.2.



Рис.2. Корреляция между отношением теплопроводности к скорости звука и изохорной, изобарной теплоемкостями ( $C_v$  и  $C_p$ ) для системы H<sub>2</sub>O-NaOH при различных концентрациях, температурах и давлении 0,1МПа ( $\lambda_T$  – данные автора,  $C_v$  – [13,15]и  $C_p$  – [16],  $u_T$  – заимствована из [12,15]).

Из корреляции между отношением теплопроводности к скорости звука ( $\lambda_{\rm T}$  / u <sub>T</sub>) и изохорной теплоемкостью (c<sub>v</sub>) для системы H<sub>2</sub>O-NaOH - рис.2., видно, что линия регрессии проходит через начало координатной оси. Это однозначно указывает на то,

что между ( $\lambda_T$  /  $u_T$ ) и ( $c_v$ ), также прямо пропорциональная зависимость и, в формуле Дебая (1), действительно на правой стороне должен находится ( $c_v$ ), и эту формулу, скорее всего, можно применить для оценки теплопроводности растворов электролитов. На подобном же графике рис.2 (на графике светлые знаки), где только вместо ( $c_v$ ) находится ( $c_p$ ) – изобарная теплоемкость, продолжение линии на графике не проходит через начало координат (см. рис.2). Данные по ( $c_v$ ) были заимствованы из работ [13,15], а для ( $c_p$ ) - из [16].

Надо отметить, что наилучший результат дает (см. рис.2) использование данных по (с<sub>v</sub>), полученных в работе [13], при помощи адиабатного калориметра конструкции Х.И.Амирханова.

В литературе имеется известное уравнение Предводителева-Варгафтика [3], предлагаемое для расчета теплопроводности ассоциированных жидкостей:

$$\lambda = \alpha^{-1} * A * c_p * \rho^{4/3} * M^{-1/3}$$
(2),

где ρ – плотность; c<sub>p</sub> – изобарная теплоемкость; М – молекулярная масса; А – величина, не зависящая от рода жидкости, но являющаяся функцией температуры; α – степень ассоциации жидкостей. Варгафтик Н.Б. и Осьминин Ю.П. [6], допуская, что степень ассоциации (α) для воды и водных растворов одинаковы, получили уравнение (3).

$$\lambda_{p} = \lambda_{B}^{*} (C_{p \cdot 3.}^{*} C_{p \cdot B}^{-1})^{*} (\rho_{3}^{*} \rho_{B}^{-1})^{4/3} (M_{3}^{*} M_{B}^{-1})^{1/3}$$
(3),

где  $\lambda_p$ ,  $\lambda_B$ ;  $C_{p_3}$ ,  $C_{p_B}$ ;  $\rho_3$ ,  $\rho_B$ ;  $M_3$ ,  $M_B$  – соответственно, теплопроводности; изобарные теплоемкости; плотности; молекулярные массы раствора и воды.

Мы решили выяснить, сохраняется ли степень ассоциации ( $\alpha$ ) для жидкостей в уравнении (2). Для этого была установлена корреляции между отношением теплопроводности ( $\lambda_p$ ) к произведению плотности ( $\rho^{4/3}$ ) на изобарную теплоемкость ( $c_p$ ) раствора от состава электролита (на примере системы H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – рис.3.



Рис.3. Зависимость отношения теплопроводности к произведению плотности на изобарную теплоемкость ( $\lambda \cdot c_p^{-1} \cdot \rho^{-4/3}$ ) от концентрации (C, %, масс. доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для системы H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Из рис.3 видно, что степень ассоциации в системе H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не сохраняется при изменении концентрации и температуры раствора. Подобное исследование стало возможным лишь благодаря полученным нами надежным экспериментальным данным по теплопроводности водных растворов серной кислоты.

Нами был проведен расчет теплопроводности по формуле Варгафтика – Осьминина (3), для водных растворов серной кислоты в интервале температур 298,15-373,15К, для концентрации 20% (масс. доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при давлении 0,1МПа и сравнен с нашими данными. Применили к растворам уравнение Варгафтика-Осьминина (3). Значения C<sub>p</sub> (H2O-H2SO4), C<sub>p</sub>(H2O),  $\rho$ (H2O-H2SO4) и  $\rho$ (H2O) для 20% раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> взяты из справочников [9,16]. Сделанное сравнение для 20% раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведено в таблице 1.

Таблица1

Т, К	298,15	323,15	348,15	373,15
$\lambda_{3\kappac} \cdots 10^4$ , BT · M <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	5540	5901	6175	6342
$\lambda_{\text{pacy}} \cdot 10^4$ , BT $\cdot \text{ M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	5741	5968	6015	5929
$(\lambda_{3\kappa c} \lambda_{pac4}) \cdot \lambda_{3\kappa c}^{-1} \cdot 100\%$	-3,628	-1,135	+2,591	+6,512

Результаты сравнения показывают, что в исследованном интервале температур экспериментальные и вычисленные по уравнению Варгафтика - Осьминина (3) значения теплопроводности удовлетворительно согласуется и расхождения не превосходит 7%.

Проводили исследования по применимости формулы Риделя Л. [4], и выяснения корреляции между коэффициентом теплопроводности и степенью ассоциации жидкого раствора электролита, на примере системы H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Риделем Л [4] была предложена следующая формула для вычисления коэффициента теплопроводности водных растворов при 20°С :

$$\lambda_{9} = \lambda_{B} + \Sigma \alpha_{i} \cdot C_{i} \tag{4},$$

где  $C_i$  - концентрация электролита в молях на литр воды;  $\alpha_i$  – коэффициенты, характерные для каждого иона.

Нами был проведен расчет теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты для концентраций 8%; 15,5% и 50% (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в интервале температур 290-373К при давлении 0,1МПа по формуле Риделя (4) – рис.4.



Рис.4. Зависимость отношения разности между экспериментальным и рассчитанным по формуле Риделя (4) значениями к экспериментальному значению теплопроводности, выраженных в процентах, от температуры, для водных растворов ортофосфорной кислоты при давлении 0,1 МПа и различных концентрациях (масс. доля H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)– данные автора.

Результаты сравнения, отображенные на рис.4 показывают, что рассчитанные значения теплопроводности для системы  $H_2O-H_3PO_4$  систематически выше экспериментальных данных полученных нами. Максимальное расхождение составляют 24%. Причину такой большой разницы мы видим в том, что, по-видимому, неправильно были определены значения ( $\alpha_i$ ) для анионов ( $PO_4^{3-}$ ) Риделем Л. [4].

Для расчета теплопроводности водных растворов щелочей Ридель Л. [17] предложил следующее уравнение:

$$\lambda_{\mathfrak{I}} = \lambda_{\mathfrak{B}} + \alpha \cdot \mathbf{c} + \varphi(\mathbf{c}) \tag{5},$$

где  $\lambda_{\rm B}$  – теплопроводность воды для данной температуры;  $\alpha$  – коэффициент, относящийся к ионам Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> (катионам);  $\varphi(c)$ –выражается в [ккал ·(м·ч·град)<sup>-1</sup>] или (Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>); C– концентрация (моль·л<sup>-1</sup>). Ридель Л. приводит табличные значения для катионов калия и натрия [ $\lambda_{\rm K}^+$  = - 0,0072 ккал·(м·ч·град)<sup>-1</sup> = – 0,0083736Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\rm Na+}$  = 0,000], и график зависимости  $\varphi(c)$  от концентрации.

Для системы H<sub>2</sub>O - NaOH уравнение (5), при различных температурах, примет следующий вид:  $\lambda_{\mathfrak{I}(T)} = \lambda_{\mathfrak{B}(T)} + \varphi(\mathfrak{c})$  (6). Рассчитаем по этому уравнению значения теплопроводностей для системы H<sub>2</sub>O–NaOH в тех параметрах, при которых были проведены нами экспериментальные измерения теплопроводности, и сравним их – рис.5



Рис.5. Зависимость отношения разности экспериментальных и рассчитанных по формуле Риделя к экспериментальным значениям теплопроводности от концентрации для системы H<sub>2</sub>O–NaOH при давлении 0,1МПА и различных температурах – по экспериментальным данным автора.

Из рис. 5 видно, что наши данные для системы  $H_2O$ –NaOH описываются указанным выше уравнением (6) в пределах ± 1 %, что является, на наш взгляд, вполне удовлетворительным.

#### Выводы.

Проведенные исследования показывают, что фундаментальные уравнения, такие как: Дебая, Предводителева–Варгафтика, Риделя можно с успехом применять для оценки теплопроводности водных растворов электролитов в определенном интервале температур, давлений и концентраций.

Исследования показывают, что расчет теплопроводности для системы  $H_2O-H_3PO_4$  по формуле (4) систематически выше экспериментальных значений, что составляет 24%. Причина такой большой разницы, по-видимому, в неточности определения значения ( $\alpha_i$ ) для анионов ( $PO_4^{3-}$ ).

Для оценки теплопроводности водных растворов неорганических кислот и щелочей при высоких температурах, давлениях и концентрациях, по этим уравнениям, необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований по теплопроводности, для этих системам, при высоких параметрах состояния.

#### Список литературы

- 1. Debye P., Zustandsleichung upd quantenhypothese mit einem Anhang uber Warmeleitung vortrage uber die Kinetische Theorie der Materie and der Elektrizitat, Teubner, Berlin.-1914.
- 2. Debye P. Vorträge über der kinetische Theorie der Materie und Electrizität, 1941.
- 3. Предводителев А.С. О связи между теплопроводностью, теплоемкостью и вязкостью для жидких тел. // ЖЭТФ, 1934, т.4, Вып.1, с.68-75.
- 4. Riedel L. The thermal conductivity of aqueous solutions of strong electrolytes. // Chem. Ing. Tech., 1951, 23, 59 64.
- 5. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. І. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями. // ЖТФ, 1951, т.21, Вып.6, с.667–677
- 6. Варгафтик Н. Б., Осьминин Ю. П. Теплопроводность водных растворов солей, кислот и щелочей. // Теплоэнергетика, 1956, № 7, с. 11–18.
- 7. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966. 534с.

- Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.- 464с.
- 9. Рид. Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592с.
- 10. Мартынова О.И., Андросов В.И., Воспенников В.В. Термодинамические свойства системы гидроокись натрия вода. / Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1982, № 4(36), с.4 109.

- Aleksandrov A.A., Okhotin V.S., Kochetkov A.I. et. al. Experimental study of Sound Velocity in the Aqueous Solutions of Sodium Hydroxide Over a Wide Range of Temperatures and Concentrations. // Proc. of the 10<sup>the</sup> Int. Confer. on the Properties of Steam, Moscow, 1984. Mir Publishers, Moscow, 1984, v.2, p.299-305.
- 13. Дворянчиков В.И., Степанов Г.В. Экспериментальное определение изохорной теплоемкости водных растворов гидрата окиси натрия. – В сб.: Изохорная теплоемкость технически важных жидкостей. - Махачкала, Изд-во Дагестанского филиала АН СССР, 1984, с.62 – 66.
- 14. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей М.: Изд. МГУ, 1970. 239с.
- 15. Александров А.А., Охотин В.С., Кочетков А.И. и др. Скорость звука и термодинамические свойства системы гидроксид натрия вода при атмосферном давлении. В сб.: Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск, КГПИ, 1986, с.52 58.
- 16. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных

растворов неорганических веществ. Справочник. – М.: Химия, 1988. – 416с.

17. Riedel L. Wärmeleitfähigkeitsmessungen an natron und Kalilauge verschirdener Konzentration und Temperatur. // Chem. Ing. Tech., 1950, v.22, N.3, p.54-56.

<sup>11.</sup> Александров А.А., Утенков В.Ф. Плотность водных растворов гидроксида натрия. //

ТВТ, 1997, т.35, № 5, с.829 – 833.

# НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

## С.С. Никулин

# ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия

#### syegres@rambler.ru

Для полимеров характерны несколько видов релаксационных процессов или температурных переходов. Среди них можно выделить три основных:  $\alpha$ - или стеклование при температуре  $T_C$ ;  $\beta$ - соответствующей переходу полимера из хрупкого в вынуждено-эластическое состояние при температуре хрупкости  $T_{XP}$ ; два  $\lambda$ - или ll-перехода, первый из которых совпадает с температурой текучести  $T_T$ . Стеклование обусловлено началом кооперативного движения кинетических сегментов основной полимерной цепи,  $\beta$ - процесс связан с некооперативным (изолированным) перемещением участков макромолекулы, сопоставимых по длине с сегментами Куна, два  $\lambda$ - или ll- перехода приписывают движению участков цепи соответственно между зацеплениями и в самих зацеплениях. Связывают  $\lambda$ - процессы с разрушениями различных упорядоченных элементов структуры полимеров, или относят к "переходу поведения".

Кроме перечисленных в высокомолекулярных соединениях, содержащих боковые группы, наблюдают низкотемпературный  $\gamma$ - переход (при  $T_{\gamma} < T_{\beta}$ ), приписываемый движению боковых групп совместно с короткими участками основной цепи, и  $\delta$ -процесс (при  $T_{\delta} < T_{\gamma}$ ), обусловленный размораживанием подвижности самих боковых групп.

Таким образом, при нагревании полимерные материалы переходят из стеклообразного хрупкого в квазихрупкое состояние при  $T_{\gamma} = T_{\text{KXP}}$ , а затем в вынужденно-эластическое состояние при  $T_{\beta} = T_{\text{XP}}$  и далее в высокоэластическое и вязкотекучее состояния при  $T_{\alpha} = T_{\text{C}}$  и  $T_{\lambda 1} = T_{\text{T}}$ .

Структурные переходы полимеров в широких температурных диапазонах эффективно изучают методами механической, электрической, магнитной и структурно-тепловой структурно-тепловой релаксации. К методам релаксации относятся все теплофизические измерение теплоемкости, теплового методы: расширения И теплопроводности при нагревании или охлаждении полимера. Известные теплофизические методы исследования структурной релаксации относятся к разрушающим, т.е. требующим изготовления образцов определенной формы и размеров.

Автором предложены метод и устройство, позволяющие осуществлять неразрушающий контроль релаксационных процессов в полимерах по аномалиям теплофизических характеристик с изменением температуры [1, 2].

## Список литературы:

1. Патент 2 287 152 РФ, *G* 01 *N* 25/18. Способ неразрушающего определения теплофизических свойств твердых материалов / Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Никулин С.С., № 2005114237, заявл. 11.05.2005, опубл. 10.11.2006, Бюл № 31.

2. Патент 2 328 725 РФ, *G* 01 *N* 25/18. Способ неразрушающего определения теплофизических свойств твердых материалов / Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Рогов И.В., Никулин С.С., № 2006140757/28, заявл. 17.11.2006, опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19.
# ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ШЛИРЕН-МЕТОДА В СТЕКЛЕ

#### А.А. Лебедев, С.Д. Зотов, Е.М. Кудрявцев

#### Физический институт им.П.Н. Лебедева РАН, г.Москва, Россия

#### lepshum@mail.ru

Одним из важных моментов в исследовании механизма возникновения Медленных уединенных упругих волн (МУУВ [1]) является вопрос о наличии порога их возбуждения. Для его прояснения были проведены эксперименты, в которых использовалась модифицированная лазерная шлирен-схема [2], предназначенная для регистрации движущихся по образцу неоднородностей. К торцу образца (стержень прямоугольного сечения из стекла 5\*6\*120мм<sup>3</sup>) прижималось жало электрического нагревателя (в качестве электрического нагревателя использовались паяльники различной мощности, рассчитанные на работу при разных напряжениях), а на расстоянии 5мм от торца (в его «шлирен-сечении») образец просвечивался He-Ne–лазерным лучом (ЛЛ) (рис.1).



**Рис.1.** Блок-схема экспериментальной установки по наблюдению оптических неоднородностей, вызываемых нагревом, с помощью лазерного шлирен-метода.

Нагреватель питался то источника постоянного тока, с регулируемым напряжением U и постоянной силой тока I=2A. Площадь контакта жала нагревателя с поверхностью стеклянного стержня составляла около  $1 \text{мм}^2$ . После выхода из образца ЛЛ направлялся на двухсекционный фотоприемник (ФП) на основе фотодетектора ФД-20КП, с которого снимался сигнал, пропорциональный разности освещённостей левой и правой секций детектора. Перед экспериментом ФП выставлялся так, чтобы этот сигнал был равен нулю. Если шлирен-сечение пересекала движущаяся неоднородность, то на время её

прохождения ЛЛ смещался, и на ФП вырабатывался сигнал, пропорциональный величине смещения. По знаку изменения сигнала можно судить о направлении смещения ЛЛ и отличить волну сжатия от волны разрежения. Калибровка оптическим клином показала что при отклонении лазерного луча к нагреваемому торцу образца (отклонение против часовой стрелки) сигнал с фотоприемника положительный. При отклонении лазерного луча к «холодному» торцу образца (что соответствует отклонению по часовой стрелке) сигнал с фотоприемника отрицательный.

В первой серии экспериментов расстояние от нагреваемого торца до сечения, в котором проходит луч He-Ne лазера, составляло 5мм, а напряжение, подаваемое на нагреватель, менялось в интервале 0-5В. Как видно, при подаче напряжения 1В (паяльник нагревался за время подачи напряжения на величину около 4°C) никаких признаков МУУВ не наблюдается (рис.2), и сигнал остается практически горизонтальным все время работы паяльника при заданной величине напряжения. При увеличении напряжения до 2.5В (паяльник нагревался за время подачи напряжения на 20°C, со скоростью на линейном участке 0.09 град/сек) заметно качественно иное поведение записи с фотоприемника. На рис.2 видно, что спустя некоторое время после увеличения подаваемого на нагреватель напряжения, сигнал с фотоприемника начинает резко увеличиваться, достигает максимума при ~0.05В, и затем начинает возвращаться к исходному уровню. Это можно интерпретировать приходом к шлирен-сечению компонента МУУВ, возбужденного резким нагревом торца образца. Задержка начала роста сигнала, от момента увеличения напряжения, примерно 50сек, что дает скорость распространения возмущения 0.1 мм/сек, что хорошо соответствует  $U_{25}^{calc}$  для данного материала (легкое стекло,  $v_l \sim 5.5$ км/сек). Сигнал положительный, следовательно, луч He-Ne лазера должен был отклониться в сторону нагреваемого торца. Это возможно в том случае, если отклонение было вызвано приходом волны сжатия.



**Рис.2.** Сигнал с фотоприемника (сплошная черная кривая, белая кривая — сглаженный исходный сигнал) при подаче напряжений 1В, 2.5В на нагреватель и при выключении нагревателя. Кривой с черными квадратами обозначен ход температуры жала нагревателя. Вертикальные штриховые линии обозначают начала участков подачи указанных напряжений.

Из рис.2 видно, что после выключения паяльника также регистрируется сигнал, схожий с тем, что возникает в случае его включения. Задержка начала сигнала от момента выключения паяльника примерно 40 сек. Возникновение схожих сигналов при включении (а, значит, нагреве паяльника) и выключении (и, соответственно, охлаждении паяльника) может свидетельствовать о том, что главную роль при возбуждении подобных волн играет деформация, возникающая при резком нагреве или охлаждении торца образца.

После увеличения напряжения до 5В (нагрев за время работы на 70°С, со скоростью на линейном участке 0.22 град/сек) число регистрируемых отклонений сигнала возрастало (рис.3). При выключении подачи напряжения, и охлаждении торца образца видна картина аналогичная ситуации с подачей напряжения.



**Рис.3.** Сигнал с фотоприемника (сплошная черная кривая, белая кривая — сглаженный исходный сигнал) при подаче напряжения 5В на нагреватель и при выключении нагревателя. Кривой с черными квадратами обозначен ход температуры жала нагревателя. Вертикальные штриховые линии обозначают начала участков подачи указанных напряжений.

Дальнейшие эксперименты показали, что с увеличением подаваемого напряжения (и ростом величины нагрева) число событий, связанных с возможным отклонением сигнала также возрастает. Однако, при анализе литературы выяснилось, что наблюдаемое явление может быть объяснено не отклонениями ЛЛ при прохождении через шлирен-сечение оптических неоднородностей, а периодическими изменениями *интенсивности* ЛЛ, возникающими в нагреваемом стеклянном стержне прямоугольного сечения, который может играть роль эталона Фабри-Перо (рис.4).



**Рис.4.** Схема хода лучей при наклонном падении ЛЛ на стеклянный образец. При прохождении через образец ЛЛ испытывает многократные отражения. Суммарная интенсивность выходящего из стеклянного образца излучения определяется следующим выражением [3]:

$$I = \frac{T^2}{1 + R^2 - 2R \cdot \cos(\delta)} \cdot I_0$$
$$\delta = \frac{4\pi}{1 + R^2} \cdot n \cdot d \cdot \cos(\theta)$$

No

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения, T и R — пропускательная и отражательная способности материала,  $\lambda_0$  – длина волны падающего излучения, n` – коэффициент преломления материала, d – толщина образца,  $\theta`$  – угол преломления в материале (в описанных выше экспериментах он был близок к нулю).

Из этих соотношений видно, что величина интенсивности может меняться в определенных пределах, в зависимости от значения аргумента косинуса  $\delta$ . Поскольку параметры d и n зависят от температуры, то и сама величина прошедшей интенсивности будет функцией температуры. Для проверки этой интерпретации были проведены дополнительные эксперименты.

В экспериментах первого типа двухсекционный фотодетектор перестраивался так, чтобы он работал в односекционном режиме (который не чувствителен к малым отклонениям ЛЛ, но чувствителен к изменениям интенсивности). При подаче на нагреватель напряжения в 5В в сигналах с ФП наблюдалось возникновение чередующихся максимумов и минимумов (рис.5), пока изменялась температура жала нагревателя.



**Рис.5.** Сигнал с фотоприемника (кривая 1) при подаче напряжения 5В на нагреватель. Кривая 2 — нагрев жала паяльника (шкала справа). Вертикальная штриховая линия обозначает момент начала подачи напряжения.

В экспериментах второго типа сравнивались сигналы ФП при прямом и наклонном падении ЛЛ на стеклянный стержень. Для этого стержень вращали вдоль длинного ребра на углы 10°-15°, для того, чтобы уменьшить площадь пересечения проходящего и отраженного ЛЛ. В результате поворота образца удавалось почти полностью избавиться от вариаций сигнала с ФП (рис.6). Эти результаты подтверждают, что наблюдаемые изменения сигнала связаны с изменениями интенсивности ЛЛ, а не с приходом в шлирен-сечение неоднородностей.



Рис.6. Сигнал с фотоприемника при подаче напряжения 5В на нагреватель. Кривая 1 — при прямом падении ЛЛ на образец, кривая 2 — при повороте стеклянного стержня вдоль длинного ребра на угол 10°. Кривая T1 — нагрев жала паяльника (шкала справа) для случая кривой 1, Кривая T2 — нагрев жала паяльника (шкала справа) для случая кривой 2. Вертикальная штриховая линия обозначает момент начала подачи напряжения.

Заключение. Таким образом, в случаях постановки экспериментов с применением лазерного шлирен-метода для контроля за состоянием прозрачных сред следует учитывать возможность интерференции ЛЛ и изменения величины интенсивности проходящего излучения вследствие температурных изменений параметров исследуемого материала. Само же наблюдаемое явление зависимости интенсивности прошедшего через образец излучения от температуры может быть использовано для контроля температуры образца, или измерений температурных зависимостей коэффициента преломления материала и его толщины. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 10-08-01003.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Е.М. Кудрявцев, С.Д. Зотов, А.А. Лебедев// Материалы XVII Межд-ой конференции ВМСПСС`2011, Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2011, сс.567-569.
[2] J.N. Kiefer, M.Z. Al-Alami, J-C. Hajduk// Applied Optics, vol.20, №2, 1981, pp.221-230.
[3] М. Борн, Э. Вольф// Основы оптики, М.:Наука, 1973г.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОУСНТ

## Ю.П. Заричняк, В. Чаплыгин

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

#### czaplygin.wladimir@gmail.com

## Аннотация

Методы теории обобщённой проводимости использованы для анализа теплопроводности бездефектных одностенных углеродных нанотрубок в продольном и поперечном направлениях относительно оси нанотрубок

Объект исследования: Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес в самых разных областях науки и техники, так как обладают целым спектром экстремальных механических , электрических и теплофизических свойств [1-4]. Так например измеренные значения теплопроводности УНТ при T=300 K – 600 <  $\lambda$  < 3500 BT/(м•K)[4] значительно превышают теплопроводность наиболее теплопроводных металлов - меди и серебра (< ,= 400 BT/(м•K)). А в области температурного максимума теплопроводность может достигать значений до 10 000 BT/(м•K) [3,4].

Моделирование различными методами молекулярной динамики приводит к значениям коэффициента теплопроводности от нескольких сотен до 6 600 Вт/(м•К) почти как у графена. Другие теоретические модели приводят к результатам в диапазоне от нескольких десятков до 9500 Вт/(м•К) при комнатной температуре[5]. Учитывая размеры нанотрубок, можно предположить высокую анизотропию перечисленных свойств в продольном и поперечном направлениях.

Бездефектная одностенная (однослойная) углеродная нанотрубка ( OC УНТ) показанная на рис 1 обычно представляется в качестве свернутого листа графена.



**Рис.1.** Изображение одностенной углеродной нанотрубки ОС УНТ с внешним диаметром D и толщиной стенки  $\delta$ .

Актуальность исследования теплопроводности УНТ. Представляется перспективным использование УНТ в качестве армирующего компонента в композиционных материалах, что наряду с высокими прочностными показателями необходимыми для конструкционных материалов создавать высокотеплопроводные конструктивные элементы. Например, монтажные платы из композита «полимер (связующий компонент) + углеродные волокна (или углеродные нанотрубки)» в устройствах микроэлектронной техники для обеспечения лучшего отвода тепла от тепловыделяющих элементов или обеспечения большей равномерности температурных полей монтажных плат. Необходимым условием обеспечения высоких значений прочности и теплопроводности композитов армируемых УНТ является использование

нанотрубок, длина которых равна или превосходит размеры плат. За два десятилетия со времени открытия нанотрубок как особой структурной формы углерода, развитие технологий синтеза позволило создавать УНТ длиной в микрометры, миллиметры (1990-2000 г.г), сантиметры (2000 - 2005 г.г)[6] и десятки сантиметров (2009-2010 г.г.)[7].

Для оценки возможности получения высокотеплопроводных композиционных материалов и элементов конструкций с использованием нанотрубок в качестве армирующего или высокотеплопроводного компонента необходимо знание теплопроводности нанотрубок как в продольном  $\lambda_{npod}$ , так и в поперечном направлении  $\lambda_{non}$ , экспериментальные данные о которых нам обнаружить не удалось.

Попытаемся провести приближённые аналитические оценки теплопроводности бездефектных одностенных НТ в продольном и поперечном направлениях с учётом их диаметра.

# Математическое моделирование и расчеты теплопроводности углеродных одностенных нанотрубок в продольном направлении

Расчет теплопроводности  $\lambda$  ОС УНТ в продольном направлении проводился по рекомендациям [8,9] в предположении о параллельном переносе тепловой энергии по стенкам трубки (кондуктивный перенос по графеновой стенке с теплопроводностью графена 1750 <  $\lambda_{gr}$  < ( 5 800 - 6 600 ) Вт/(м•К) (из работы [10]) и в объёме её внутренней полости (молекулярный и лучистый перенос с теплопроводностью  $\lambda_{in}$ ). В соответствии с этим, теплопроводность нанотрубки в продольном направлении  $\lambda_{npod}$ 

$$\lambda_{\text{прод}} = \lambda_{\text{gr}} \cdot \mathbf{V}_{\text{gr}} + \lambda_{\text{in}} \cdot \mathbf{V}_{\text{in}}$$

(1)

где  $V_{gr}$  – объемная доля графенового листа в нанотрубке,  $V_{in}$  – объемная доля газа внутри нанотрубки, вычисляемая по формуле

$$V_{in} = \left(\frac{D - 2\delta}{D}\right)^2$$

где D – внешний диаметр УНТ,  $\delta$  – толщина стенки нанотрубки, в данном принятая равной расстоянию между слоями в идеальном монокристалле графита в соответствии с [5].

Объемные доли газа и графеновой стенки в нанотрубке связаны соотношением:

$$V_{gr}+V_{in}=1$$

Теплопроводность газовой прослойки вычислялась в соответствии с формулой для расчета теплопроводности в порах гетерогенных материалов, заполненных прозрачным для излучения веществом [10]:

(2)

где  $\lambda_{a}$ , Вт/(м·К) – теплопроводность газа, заполняющего внутреннюю часть нанотрубки в неограниченном пространстве при атмосферном давлении;  $B(C_p/C_v, a_i, l_z)$  – параметр взаимодействия газа с поверхностью, зависящий от показателя адиабаты  $C_p/C_v$ , коэффициента аккомодации молекул газа к поверхности  $a_i$  и  $l_z$  – средней длины свободного пробега молекул в газе; L, м – характерный размер (длина для продольного направления, либо внутренний диаметр нанотрубки для поперечного (радиального) направления; H – давление газа, Па;  $\varepsilon$  – коэффициент черноты графена, в данном исследовании он был принят равным 1;  $\sigma_{CE}$ , Дж/(с·м<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>) – постоянная Стефана-Больцмана; T, К – температура газа в Кельвинах.

В таком – первом – приближении теплопроводность нанотрубки не зависит от ее длины, что противоречит экспериментальным данным, описанным в [10].

Последнее, возможно, объясняется тем, что в данной модели нанотрубки рассматриваются как бездефектные структуры, а также то, что для нанотрубок

относительно малой длины (единицы микрометров) характерен баллистический фононный перенос тепла, подробно исследованный в работе [11].

Из соотношения (1) следует, что теплопроводность ОСНТ, определяемая как поток тепла, переносимый через её поперечное сечение при единичном градиенте температуры

 $\lambda = dQ / \{S \cdot (dT / dx)\}$ 



имеет явную зависимость от диаметра, вид которой показан на рисунке 2.

Рис 2. Зависимость продольной теплопроводности одностенных углеродных нанотрубок от их диаметра диаметра D, точки - эксперимент из работы [11]. Линия - наш расчёт по (1).

Превышение экспериментальных данных вероятнее всего объясняется погрешностью методов измерения теплопроводности нанотрубок и установления необходимого температурного режима. Ибо теплопроводность стенок бездефектных нанотрубок принималась равной теплопроводности бездефектных лист графена 6 000 Вт/(м•К). В работе [5] существенный разброс теплопроводности объясняют существованием в НТ различных типов колебаний: продольных, поперечных, изгибных и торсионных, определяющих интенсивность переноса тепла по НТ, в свою очередь зависящих от диаметра, длины, хиральности, дефектности НТ, а также температуры.

Эти иллюстрации дают представление о возможном практическом применении расчетных методов.

# Математическое моделирование и расчеты теплопроводности углеродных нанотрубок в поперечном направлении

Большой интерес представляет собой исследование теплопроводности нанотрубок в поперечном направлении. На данный момент нам неизвестно о каких-либо экспериментальных исследованиях , что объясняется вероятно технической сложностью осуществления.

В целях упрощения расчетов и получения возможности использовать формулы, выведенные для макроматериалов в [8] форма исследуемой модели нанотрубки отличается от реальной так, как это представлено на рисунке 4. Нами было применено два способа дробления – адиабатными и изотермическими плоскостями, и приведены соответствующие схемы тепловых сопротивлений. Эффективной теплопроводностью считалось среднее арифметическое результатов при адиабатном и изотермическом разбиении.



Рис. 3 Преобразование исходной формы модели однослойной нанотрубки.



**Рис. 1.** Схема разбиения модели вспомогательными (a) адиабатическими (1-1) и (b) изотермическими (2-2) плоскостями ; c) и d) схемы соединения тепловых сопротивлений элементов модели одностенной нанотрубки в поперечном направлении при адиабатном (c) и изотермическом (d) разбиении. Тепловой поток направлен вертикально.

Тепловые сопротивления элементарных участков модели при разбиении адиабатическими плоскостями (а) параллельными общему направлению потока тепла (параллельно градиенту температур) определяются соотношениями:

$$R_{1} = \frac{1 - \sqrt{2}}{\left(1 - \sqrt{V_{3}}\right)\lambda_{CT1}} R_{2} = \frac{1 - \sqrt{V_{3}}}{2\sqrt{V_{3}}\lambda_{CT2}}$$
$$R_{3} = \frac{1}{\lambda_{\Pi O \Pi 3}}$$

где <sup>λ</sup>пол₃ равна теплопроводности внутренней полости нанотрубки (молекулярная теплопроводность воздуха + излучение в полости нанотрубки)

Результирующее сопротивление модели при разбиении адиабатическими плоскостями:

$$R_{\Sigma} = \frac{\left(1 - \sqrt{V_{a}}\right)\lambda_{\Pi \cup \Pi a} + \sqrt{V_{a}}\lambda_{a}}{\left(1 - \sqrt{V_{a}}\right)^{2}\lambda_{CT1} + \left(1 - \sqrt{V_{a}}\right)\sqrt{V_{a}}\lambda_{CT1}\lambda_{CT2} + \lambda_{a}\lambda_{\Pi \cup \Pi a}\sqrt{V_{a}}}$$

Рассмотрим второй предельный случай расчёта эффективной теплопроводности модели . Модель разбивается на отдельные участки вспомогательными изотермическими плоскостями перпендикулярными общему направлению теплового потока

Тепловые сопротивления при разбиении изотермическими плоскостями (б):

$$R_{1} = \frac{2\sqrt{V_{3}}}{\left(1 - \sqrt{V_{3}}\right)\lambda_{CT1}} R_{2} = \frac{1 - \sqrt{V_{3}}}{2\lambda_{CT2}} R_{3} = \frac{1}{\lambda_{\Pi \cup \Pi 3}}$$
$$R_{\Sigma} = 2R_{2} + \frac{R_{1}^{2}R_{3}}{2R_{1} + R_{3}}$$
$$R_{\Sigma} = \frac{1 - \sqrt{V_{3}}}{\sqrt{V_{3}}\lambda_{CT2}} + \frac{4\left(1 - \sqrt{V_{3}}\right)\lambda_{CT1}}{4\left(1 - \sqrt{V_{3}}\right)\lambda_{CT1}} \cdot \frac{1}{\lambda_{\Pi \cup \Pi 3}}$$

Результирующее сопротивление при разбиении изотермическими плоскостями:

$$R_{\Sigma} = \frac{\left(1 - \sqrt{V_{s}}\right)^{2} \lambda_{CT_{1}} + \left(1 - \sqrt{V_{s}}\right) \sqrt{V_{s}} \lambda_{CT_{1}} \lambda_{CT_{2}} + \lambda_{CT_{2}} \lambda_{s}}{\sqrt{V_{s}} \lambda_{CT_{2}} \lambda_{s} + \left(1 - \sqrt{V_{s}}\right) \lambda_{CT_{1}} \lambda_{CT_{2}}}$$

Теплопроводность участков стенки нанотрубки оценена с учётом поправок на длину свободного пробега фононов в графене  $\Lambda_{gr}$ . Теплопроводность стенки за счёт потока фононов пробегающих в боковой стенке поперёк трубки расстояние D равное диаметру нанотрубки,

$$\lambda_{\text{CT1}} = \lambda_{gr} \frac{D}{\Lambda_{gr}}$$

где *D* – диаметр нанотрубки.

Если фононы пересекают боковую стенку толщиной  $\delta$  в поперечном направлении, то теплопроводность такого участка

$$\lambda_{\rm CT_2} = \lambda_{gr} \frac{\delta}{\Lambda_{gr}}$$

где  $\delta$  – толщина стенки нанотрубки, равная расстоянию между слоями в идеальном монокристалле графита.

Величина <sup>λпол</sup> 3 вычислялась в соответствии с формулами, полученными для расчетов в продольном направлении.

Итак эффективная теплопроводность нанотрубки в поперечном (радиальном) направлении при разбиении модели адиабатическими плоскостями  $\lambda_{nt}_{ad}$ :

~

$$\lambda_{nt_{ad}} = \frac{\left(1 - \sqrt{V_3}\right)^2 \lambda_1 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right) \sqrt{V_3} \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 \sqrt{V_3}}{\left(1 - \sqrt{V_3}\right) \lambda_3 + \sqrt{V_3} \lambda_2}$$

Эффективная теплопроводность нанотрубки в поперечном (радиальном) направлении при разбиении модели изотермическими плоскостями  $\lambda_{nt_{iz}}$ :

$$\lambda_{nt_{iz}} = \frac{\sqrt{V_3}\lambda_2\lambda_3 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right)\lambda_1\lambda_2}{\left(1 - \sqrt{V_3}\right)^2\lambda_1 + \left(1 - \sqrt{V_3}\right)\sqrt{V_3}\lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3}$$

Результаты расчетов теплопроводности одностенных углеродных нанотрубок в поперечном направлении представлены на рисунке 5



**Рис. 5.** Зависимость эффективной поперечной теплопроводности ОСНТ от наружного диаметра **D**,нм Теплопроводность при адиабатном разбиении (1), изотермическом разбиении (2), эффективная - среднеарифметическое значение двух предыдущих (3) Рисунок 5 иллюстрирует зависимость эффективной теплопроводности ОС УНТ от наружного диаметра. Интересно, что при больших диаметрах значения теплопроводности для адиабатного и изотермического разбиения элементарной ячейки сближаются

Столь слабое различие предельных (минимальных и максимальных) значений коэффициентов теплопроводности, вычисленных разными способами позволяет сделать предположение о малой погрешности метода для нанотрубок больших диаметров, однако, в связи с отсутствием экспериментальных данных утверждать это однозначно пока рано.

#### Список использованных источников

1 J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl. Phys. Rev. B 59, 4, R2514 (1999).

2 J.R. Lukes, H. Zhong. J. Heat Transfer. 129, 705 (2007).

3 C.H. Yu et al. Nano Lett. 5, 9, 1842 (2005).

4 E. Pop et al . Nano Lett. 6, 1, 96 (2006).

5 Р.А.Браже, В.С. Нефёдов . Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок. Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 7, с 1435-1438

6 Zheng et al. Los Alamos Nat Lab., 2004. Ultralong single-wall carbon nanotubes // Nature Materials. V. 3. P. 673–676.

7 Xueshen Wang et al. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates . Nano Lett., June 12, 2009

8Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов, Л.: Энергия, 1974.

9 Заричняк Ю П докт дисс

8 J.F Moreland & J.B Freund ,G. Chen The Disparate Thermal Conductivity Of Carbon Nanotube And Diamond NanoWires , http://www.ichmt.org/abstracts/MECT-02/Abstracts/7-2.pdf

10 Елецкий А. В., Транспортные свойства углеродных нанотрубок, УФН, 179:3 (2009), с 225-242

11 M. Fujii et al., Phys. Rev. Lett. 95 065502 (2005)

# ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССООБМЕНА КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СТРУЕ ВОЗДУХА

# Н.Е. Шишкин, В.И. Терехов

## Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия

#### Shishkin@itp.nsc.ru

## Введение

Изучение процессов испарения жидких капель, состоящих из бинарных и многокомпонентных смесей, имеет большое практическое значение при проектировании различных энергетических устройств. Имеется обширная информация о теплопереносе при испарении капель на твердой поверхности. В настоящей работе изучается массообмен жидкостей бинарного состава в газовом потоке, поступающих как с поверхности пористого шара, так и капель, подвешенных в струе.

Испарение растворов, состоящих из смеси разных жидкостей и поступающих через пористую поверхность или узкие щели, сродни мгновенному испарению капель в вакууме или при впрыске в высокотемпературную среду, как это происходит в двигателях внутреннего сгорания. Поэтому изучение процессов испарения бинарных смесей на пористой поверхности, капель в газовой струе имеет актуальное значение. Была предпринята попытка исследования хорошо смешивающихся с водой таких жидкостей как этиловый и метиловый спирты и ацетон. Использование смесей несмешивающихся жидкостей в практике маловероятно в связи невозможности их долгого удержания в однородном состоянии.

Важным параметром для создания методов расчета тепло-массообмена является температура на межфазовой поверхности, а также изменение размера капель, что позволяет провести комплексное исследование. Программа опытных исследований включала в себя изучение испарения водных растворов этилового, метилового спирта и ацетона.

## 1. Экспериментальная установка. Методика измерений

Опыты по испарению с пористого шара были проведены на аэродинамическом стенде с нагревом воздуха до 300° С и практически с нулевой влажностью ( $\varphi < 2$  %). Более подробно описание стенда представлено в работе[1]. Скорость потока воздуха варьировалась и составляла  $u_0 = 1 \div 15$  м/с, соответственно число Рейнольдса изменялось в диапазоне  $Re_D = 50 \div 1000$ . На выходе канала диаметром ~ 52 мм располагалась исследуемая сфера диаметром 6 мм, изготовленная спеканием порошка полиметилметакрилата  $\Pi - 1$  с диаметром частиц 0,1 мм (рис.1). Исследуемый раствор поступал по трубке в центр проницаемой сферы, и она оставалась всегда влажной во время эксперимента.

Температурные измерения осуществлялись с помощью хромель-копелевых термопар, обрабатывались на ЦАП «Термолаб» и выводились на ПК. Температура испаряющейся стенки («мокрого» термометра) измерялась микротермопарой, заделанной вровень с поверхностью. Еще одна термопара, контролирующая адиабатичность процесса испарения была установлена внутри сферы на расстоянии ~ 1,5 мм от основной. Известно [2,3], что в экспериментах по испарению достаточно сложно добиться условий адиабатичности из-за притока тепла непосредственно от подводимой жидкости

и поддерживающих сферу конструкции, а также за счет лучистого теплообмена. Для минимизации теплопотерь подающаяся на испарение смесь термостатировалась и поддерживалась равной температуре адиабатического испарения. Радиационные теплопотери были снижены за счет установки на стенку трубы теплоотражающих экранов, снаружи для теплоизоляции канал был обмотан асбестовым шнуром. Как показали тестовые измерения с чистыми жидкостями, максимальная относительная погрешность температуры испаряющейся сферы не превышала 10%.



Рис.1. Схема измерительного зонда.

Исследуемые капли бинарных смесей диаметром ~ 2 - 3 мм подвешивались как на проволочном кольце, так и, чтобы минимизировать кондуктивный теплоприток к объекту исследования, на кончике асбестовой нити в потоке воздуха 1.5 – 5 м/с. В экспериментах использовались чистые жидкости и водные растворы этилового и метилового спиртов и ацетона. Систематические измерения температуры поверхности и размера испаряющихся капель бинарных смесей при изменении их состава, параметров обтекающей струи осуществлялись с помощью инфракрасного микроскопа.

## 2. Испарение бинарных растворов на поверхности пористого шара.

Программа экспериментальных исследований включала в себя изучение испарения воды, этилового, метилового спирта и ацетона. По всем упомянутым чистым жидкостям были проведены измерения температуры «мокрого» термометра в зависимости от температуры сухого воздуха. Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Кривые на этом рисунке представляют собой расчетные зависимости для адиабатического испарения различных жидкостей, полученные из уравнения теплового баланса на испаряющейся поверхности однокомпонентной жидкости

$$\frac{r}{C_{po}(t_o - t_s)} = Le_s^{0.66} \cdot \frac{1 - K_s}{K_s - K_o}.$$
 (1)

Здесь  $t_0$ ,  $K_0$  и  $C_{p0}$  – параметры набегающего потока, а Les,  $t_s$ ,  $K_s$  – число Льюиса, температура и концентрация пара на линии насыщения.

Экспериментальные данные о зависимости температуры поверхности капель от температуры окружающего сухого воздуха для различных жидкостей представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, опытные данные для всех жидкостей хорошо согласуются с расчетами по формуле (1) и опытными данными других авторов [4, 5] в достаточно широком диапазоне изменения температур воздуха. Исключение составляет только данные по испарению ацетона, причины расхождения которых требует более детального рассмотрения. При этом температура «мокрого» термометра при фиксированной температуре воздуха сильно зависит от рода жидкости и, например, для воды и ацетона она может достигать 20° ÷ 30°.



Рис.2. Температура адиабатного испарения чистых жидкостей.

Экспериментальное исследование было проведено во всем диапазоне изменения концентраций компонентов бинарной смеси жидкостей. Изменение температуры «мокрого» термометра в зависимости от объемного содержания этанола и метанола показано на рис.За. Для чистых жидкостей ( $X_L = 0$ , вода и  $X_L = 1$ , этанол или метанол) температуры соответствуют адиабатному испарению при заданных температурах окружающего воздуха. Несовпадение температур при испарении воды объясняется как раз некоторым отличием в температуре воздуха. Для метанола, как более легкокипящего компонента, понижение температуры «мокрого» термометра более сильное, чем у этанола.



Рис. 3. Влияние концентрации смеси жидкостей на температуру поверхности пористого шара; а) – слева для этанола и метанола, б) – справа для метанола при разной температуре струи.

Влияние температуры набегающего потока на температуру адиабатического испарения смеси вода + метанол представлено на рис.36. Как и следовало ожидать, увеличение  $t_0$  ведет к возрастанию  $t_s$  во всем диапазоне температур. Подобную тенденцию имеют данные и для других смесей с той лишь разницей, что будет соответственно изменяться абсолютный уровень температур в зависимости от используемых чистых жидкостей, составляющих исследуемый раствор.

Поскольку температуры «мокрого» термометра чистых жидкостей, содержащихся в данном растворе, в соответствии с изложенной выше методикой, могут быть найдены из соотношения (1) с привлечением кривых насыщения, то удобно их использовать в качестве характерных величин для составления обобщающего параметра

$$\theta = (T_M - T_{M2}) / (T_{M1} - T_{M2}), \tag{2}$$

где  $T_M$  — температура «мокрого» термометра при произвольной концентрации компонентов смеси, а  $T_{M1}$  и  $T_{M2}$  — температуры адиабатического испарения для первого и второго чистого компонентов соответственно.



Рис. 4. Обобщение опытных данных по температуре «мокрого термометра» капель бинарных смесей.

Результаты обработки опытных данных с использованием параметра  $\theta$  представлены на рис.4. Здесь нанесены результаты экспериментов для всех исследуемых растворов в широком интервале температур воздуха. Концентрации компонентов также изменялись во всем диапазоне X = 0 ÷ 1,0. Как видно, опытные данные имеют тенденцию к обобщению и описываются эмпирической зависимостью

$$\boldsymbol{\theta} = \left(1 - \boldsymbol{X}_{L_2}\right)^2 \tag{3}$$

Это соотношение может быть использовано для инженерных оценок тепломассопереноса в исследованных бинарных растворах.

3. Испарение капель водных растворов в потоке воздуха.

Изучение температуры на поверхности капель обнаружило её неравномерность, поэтому в каждом случае определялась гистограмма температуры. Фиксировались значения минимальной, средней и максимальной температуры на поверхности. Изменение этих величин с течением времени показано на примере испарения капель смеси исследуемых жидкостей на рис.5. Как видно, что для всех исследованных чистых жидкостей в начальные моменты времени температура поверхности капли близка к температуре адиабатического испарения. В каплях бинарных растворов по мере увеличения содержания воды температура поверхности возрастает. В то же время, в водных растворах жидкостей с массовой концентрацией ~ 50 %, минимальная (а также средняя) температура на поверхности была выше, чем для капель чистой воды. В случае небольших концентраций (~ 23 %) такого повышения температуры относительно воды практически не заметно. Аналогичная картина наблюдалась и при испарении капель с проволочной петли. По-видимому, это обусловлено условиями фазового равновесия на границе раздела сред, что требует более детального исследования.



Рис.5. Величина минимальной температуры на поверхности капель

Изменение размеров капель бинарных растворов по времени в процессе их испарения показано на рис.6, рис.7 и рис. 8. Эти данные соответствуют температурным условиям рис. 5. Результаты экспериментов представлены в виде зависимости d<sup>1.5</sup> ~ t, которая следует из уравнения теплового баланса на испаряющейся поверхности при преобладающем влиянии конвективного теплопереноса к капле от окружающего газового потока [6]. Линейный характер результатов измерений в рассматриваемых координатах согласуется с этим законом тепломассообмена (пунктирные прямые линии на рис. 6 и рис. 7). Исключение составляет только область больших времен, с приближением к полному испарению, в результате чего снижается число Рейнольдса и вклад кондуктивного теплопритока становится соизмеримым с конвективным и далее преобладающим. В итоге, как это наглядно видно на рис. 6 и 7 для испарения воды, а также показано в работе [6], режим испарения приближается к квадратичному закону d<sup>2</sup> ~ t.



Рис. 6. Изменение размера капель смеси метанола в процессе испарения.



Рис. 7. Испарение капель смеси этанола с водой.

Как и следовало ожидать, скорость испарения легколетучих жидкостей существенно выше, чем у водных капель. По мере увеличения содержания спирта в капле скорость испарения снижается, о чем свидетельствует уменьшения угла наклона опытных зависимостей диаметра капель от времени, а также повышение температуры поверхности относительно капель чистой воды. При высоких значениях концентрации спирта или ацетона опытные зависимости так же, как и при испарении чистых жидкостей, носят линейный характер. Однако следует отметить, что при небольших концентрациях спирта (рис. 6, метанол , 23%) наблюдается отклонение от линейного распределения и скорость испарения заметно снижается. При этих же временах, согласно данным рис.5, температура поверхности капли начинает превосходить значение температуры адиабатического испарения воды



Рис.8. Уменьшение диаметра капель смеси ацетона с водой.

По-видимому, эти процессы являются взаимосвязанными, однако дать строгое объяснение такому поведению опытных данных в настоящее время представляется затруднительным.

# 4. Методологические особенности измерения тепло и - массотдачи подвешенных капель жидкости.

Одним из наиболее распространенных методов проведения экспериментов по изучению интенсивности тепло и – массообмена капель в потоке газа является подвешивание их на тонких капиллярах (пендантные капли), тонких термопарных спаях или нитях из различного материала. В данной работе, кроме испарения с поверхности термостатированного шара, результаты которых изложены выше, капли подвешивались на петле из вольфрамового провода диаметром 50мкм, а также на тонкой асбестовой нити, её размер над каплей не превышал 25мкм. Асбестовая нить с малой теплопроводностью существенно снижала неконтролируемые теплопритоки к капле, тем самым снижая погрешность измерения коэффициентов тепло и –массообмена.



Рис. 9. Скорость испарения капель воды при подвешивании их на различных нитях.

В то же время, асбест является гигроскопичным материалом с волокнистой структурой, через которую возможна дополнительная неконтролируемая фильтрация жидкости из капли. Поэтому в ряде экспериментов асбестовая нить для предотвращения миграции влаги пропитывалась воском.

Проблема влияния теплоподвода (теплоотвода) на теплоперенос от испаряющейся поверхности является чрезвычайно важной в методологическом плане. Для испаряющихся капель она была впервые сформулирована в работе [7]. Исследования в этом направлении развиваются и, как показано в недавней работе [8], влияние теплопритока от поддерживающих термопарных проводов может быть значительным. Об этом же свидетельствуют и данные настоящей работы. На рис. 9 представлена зависимость скорости изменения диаметра испаряющейся капли воды в потоке сухого воздуха при различных способах ее крепления. Все остальные условия экспериментов оставались идентичными. Как видно, опытные данные существенно расслаиваются как при наличии теплопритока (проволочное кольцо), так и массоотвода жидкости от капли (асбестовая непропитанная нить).



Рис. 10. Испарение капель метанола, подвешенных на асбестовой нити.

Подобную тенденцию имеют закономерности испарения капель жидкости другого состава, а также их смесей. В этом можно убедиться, обратившись к рис. 10, где представлены данные по скорости испарения капель метанола. Устранение фильтрации жидкости через поддерживающую асбестовую нить кардинально влияет на скорость изменения диаметра капли. Очевидно, что это важное явление необходимо учитывать при организации экспериментального исследования и анализе погрешностей измерения.

## 5. Заключение

В работе обсуждаются методические особенности проведения экспериментов по испарению капель жидкости и возможные погрешности измерения. Показано, что тепловые потоки через поддерживающие каплю миниатюрные провода или гигроскопичные нити могут оказать значительное влияние на скорость изменения размеров испаряющихся в потоке газа капель.

Работа выполнена при поддержке программы РАН «Фундаментальные процессы в многофазных и турбулентных потоках», проект № 11.1 и гранта РФФИ № 10-08-91156-ГФЕН.

## Литература

- 1. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Адиабатическое испарение бинарных смесей жидкости на поверхности пористого шара // Теплофизика и аэромеханика. 2009, №2, С.253-259.
- Бояршинов Б.Ф., Волчков Э.П., Терехов В.И. Конвективный теплообмен при испарении жидкости в газовый поток // Известия СО РАН СССР. 1985. Вып.3. №16. С. 13-22.
- 3. Кумада Т., Хирота Т., Тамура Н., Исигуро Р. Тепло- и массообмен при испарении жидкости в турбулентный поток воздуха // Теплопередача. 1986. Т.108. №1. С. 1-6.

- 4. Лукашов В.В. К определению температуры поверхности испаряющейся жидкости // Теоретические основы химической технологии. 2003. т.37. № 4, С. 351-355.
- 5. Downing C.G. The evaporation of droplets of pure liquids at elevated temperatures: rate of evaporation and wet-bulk temperatures. // AIChE Journal, V. 12, 1966, P. 760-776.
- 6. Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. Экспериментальное и численное исследования нестационарного испарения капель жидкости // Инж. физ. журн. 2010. №5. С. 829-836.
- 7. Fuchs N.A., Evaporation and droplet growth in gaseous media, 1959, London, Pergamon Press.
- 8. T. Harada, , H. Watanabe, Y. Suzuki et al. A numerical investigation of evaporation characteristics of a fuel droplet suspended from a thermocouple // International Journal of Heat and Mass Transfer 54 (2011) 649–655.

# СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА «ЛЕТО» ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

## Л.К. Николаев, А.Ю. Круподёров, Б.Л. Николаев

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Институт холода и биотехнологий

## lev.nikolaew@yandex.ru

Производство плавленых сыров связано со значительными затратами тепловой и электрической энергии. Надёжная эксплуатация оборудования, используемого при производстве плавленых сыров, зависит от ряда факторов, в том числе от реологических свойств сыра.

На протекание тепловых и механических процессов существенное влияние оказывают такие реологические свойства сыра, как эффективная вязкость [1,2]. Расчёты теплового оборудования, применяемого при производстве плавленых сыров, производятся в целях определения необходимых размеров теплопередающей поверхности аппарата.

Наряду с тепловыми расчётами оборудования выполняются расчёты связанные с затратами расходуемой энергии на перемешивание продукта, нагнетание его в дозирующие устройства, транспортирование продукта как по трубопроводам, так и по тракту каналов оборудования.

Выполнение отмеченных расчётов возможно при наличии данных по реологическим характеристикам плавленых сыров.

В статье приводятся результаты исследований реологических свойств плавленого сыра «Лето» в зависимости от температуры продукта и градиента скорости.

Температура плавленого сыра при которой проводились эксперименты была равной: 20,1; 25,1; 35,0; 40,0; 45,0 и 49,9 0С.

Жирность исследуемого плавленого сыра составляла 55%.

Установлено, что уменьшение эффективной вязкости при возрастании градиента скорости имеет место при сравнительно низких температурах сыра – от 20,1 до 35,0 0С. Так при температуре продукта 20,1<sup>°</sup>С и возрастании градиента скорости от 0,167 до 2,7 с<sup>-1</sup> эффективная вязкость сыра уменьшается от 6600 до 565 Па·с, т.е. в 11,7 раза. При несколько более высокой температуре продукта - 40,0 °С эффективная вязкость его с возрастанием градиента скорости уменьшается в меньшей степени и в том же диапазоне изменения градиента скорости - 0,167 до 2,7 с<sup>-1</sup>, который имел место при температуре сыра - 20,1 °С, эффективная вязкость уменьшается от 275 до 115 Па·с, т.е. уменьшилась всего в 2,4 раза. Ещё в меньшей степени убавляется эффективная вязкость продукта с возрастанием градиента скорости, когда температура сыра становится равной 49,9 °С. При этой температуре продукта и градиенте скорости 1,8 с<sup>-1</sup> эффективная вязкость сыра равна 42,8 Па·с. Таким образом эффективная вязкость плавленого сыра «Лето» при повышении температуры продукта и возрастании градиента скорости уменьшается температура за лециента скорости на степении температура сыра становится равной 49,9 °С. При этой температуре продукта и градиенте скорости 1,8 с<sup>-1</sup> эффективная вязкость сыра равна 42,8 Па·с. Таким образом эффективная вязкость плавленого сыра «Лето» при повышении температуры продукта и возрастании градиента скорости уменьшается от 6600 до 42,8 Па·с, т.е. в 154 раза.

# Список литературы

- 1. Мачихин Ю.А., Мачихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 216 с.
- 2. Арет В.А., Николаев Б.Л., Николаев Л.К. Физико-механические свойства сырья и готовой продукции. СПб.6 ГИОРД, 2009 448 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО – МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСИ МОРОЖЕНОГО «СЛИВОЧНОЕ»

## Л.К. Николаев, А.Ф. Денисенко, Б.Л. Николаев

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Институт холода и биотехнологий

## lev.nikolaew@yandex.ru

Смеси мороженого относятся к структурированным системам и обладают свойствами псевдопластичной среды. Для псевдопластичной среды характерной особенностью является изменение эффективной вязкости при различных значениях градиента скорости и её температуры.

Успешная эксплуатация теплового и механического оборудования, применяемого при производстве мороженого, зависит от ряда факторов, в том числе от наличия сведений о реологических характеристиках обрабатываемого продукта. Эти сведения позволяют научно обоснованно как рассчитать, так и правильно выбрать оборудование [1,2].

В процессе производства мороженого при тепловой и механической обработке смесей происходит различная степень разрушения дисперсной системы, в результате чего структурно-механические свойства смесей мороженого претерпевают изменения. Такие изменения оказывают влияние на работу машин и аппаратов, на их энергозатраты и на другие показатели оборудования.

Исследуемая смесь мороженого «Сливочное» имела следующий состав: жир 10%; СОМО 10%; сахар 14,5%; стабилизаторы – крахмал 1,2%; агаройд – 0,02%.

Диапазон изменения температуры смеси от 5,5 до 40,0  $^{0}$ C. Градиент скорости изменялся от 437 до 1312 с<sup>-1</sup>. Температура смеси в исследованиях принималась равной: 5,5; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 и 40,0  $^{0}$ C.

В указанном интервале температур эффективная вязкость смеси мороженого с возрастанием градиента скорости от 437 до 1312 с<sup>-1</sup> уменьшалась практически в одинаковой степени. Так при температурах 5,5; 10,0 и 15,0 <sup>о</sup>С эффективная вязкость уменьшалась соответственно от 0,0394 до 0,0346 Па·с; 0,0329 до 0,0289 Па·с и 0,03276 до 0,0241 Па·с.

В наибольшей степени эффективная вязкость смеси уменьшалась с возрастанием температуры её. Так при одном и том же значении градиента скорости равном 1312 с<sup>-1</sup> и повышении температуры смеси от 5,5 до 40,0 <sup>о</sup>С эффективная вязкость её уменьшалась от 0,03946 до 0,0110 Па·с, т.е. более чем в 3,1 раза.

Полученные данные по реологическим характеристикам смеси мороженого «Сливочное» могут быть использованы при тепловых и гидравлических расчётах оборудования.

Список литературы

- 1. Мачихин Ю.А., Мачихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 216 с.
- 2. Арет В.А., Николаев Б.Л., Николаев Л.К. Физико-механические свойства сырья и готовой продукции. СПб.6 ГИОРД, 2009 448 с.

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ** ЭЛЕКТРОНИКИ

## А.В. Асач, А.В. Новотельнова

# НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

## fktrctq@list.ru

В представленном докладе рассмотрена возможность использования метода расчета теплофизических свойств электронных устройств, предложенного в [1]. Данный метод учитывает не только выделение тепла в образце за счет эффекта Джоуля-Томсона при прохождении через него определенной плотности тока, но и влияние на тепловой баланс термоэлектрических эффектов Пельтье и Томсона. Рассмотрение этих эффектов дает возможность учесть дополнительные тепловые процессы, проходящие внутри проводника из-за перераспределения основных носителей зарядов под действием градиента температур. Для учета термоэлектрических эффектов в этом методе принимается во внимание не только разность температур на различных сторонах проводника и величина плотности тока, но разность электрохимических потенциалов.

Построение и анализ математической модели проведен в программе COMSOL Multiphysics 4.2a. Используя обобщенные законы тепло- и электропроводности была получена система дифференциальных уравнений. Граничными условиями были приняты условия третьего рода для потока тепла, и непрерывность потока носителей электрического заряда для описания электрических свойств объекта.

Решение этих уравнений относительно заданных граничных условий позволило построить графики распределения температуры внутри исследуемого образца. В докладе проведено сравнение двух серий графиков распределения температуры внутри образца для различных величин плотностей тока. Графики первой серии представляют собой классическое распределение температуры по длине образца при прохождении электрического тока. Графики второй серии показывают распределение температуры при тех же граничных условиях, но с учетом термоэлектрических свойств. На основании анализа графиков сделан вывод о том, что наличие в расчетах переменных, учитывающих термоэлектрические свойства материала, приводит к существенному изменению распределения температуры по длине образца.

В случае одинакового теплоотвода с обеих сторон объекта при учете электрохимического потенциала будет наблюдаться разность температур на концах проводника, увеличивающаяся с увеличением плотности тока.

1. Jaegle, Martin; Simulating Thermoelectric Effects with Finite Element Analysis using COMSOL; Proceedings ECT2007, Odessa; p.222

# ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ СИЛОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

#### А.В. Новотельнова, А.В. Асач

## НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

## fktrctq@list.ru

Рассмотрен метод термоэлектрического охлаждения элементов электронных устройств, предложенный Ямагучи в [1, 2]. По этому методу охлаждение устройств наступает в результате теплоотвода, вызванного эффектом Пельтье в подложке электронного устройства. Эффект Пельтье при этом инициируется протеканием рабочего тока в силовом полупроводниковом устройстве. Ямагучи обозначил требования к материалу подложки и предложил использовать для этих целей карбид кремния.

В настоящей работе создана теплофизическая модель элемента электронной техники, охлаждаемого по методу Ямагучи. Анализ производился с использованием программы COMSOL Multiphysics 4.2a путем решения системы дифференциальных уравнений, полученных путем преобразования обобщенных законов тепло- и электропроводности. Система использованных уравнений имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) + \nabla \cdot (\alpha \sigma \nabla T) = 0,$$

$$-\nabla \cdot (\sigma \alpha T \nabla \varphi) - \nabla \cdot ((\sigma \alpha^2 T + \lambda) \nabla T) = \sigma (\nabla \varphi)^2 + \sigma \alpha \nabla \varphi \nabla T.$$

где <br/>  $\sigma$  – электропроводность материала, <br/>  $\alpha$  - коэффициент термоэдс,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Исследуемая модель электронного устройства представляла собой сэндвич-структуру, состоящую из слоев меди, кремния и карбида кремния. Была построена одномерная модель, позволяющая варьировать как геометрические размеры объекта, так и характеристики материалов и параметры нагружения устройства.

При построении теплофизической модели учитывались нагрев устройства за счет эффекта Джоуля и охлаждения посредством эффекта Пельтье.

В качестве граничных условий были приняты граничные условия третьего рода по теплоте и непрерывность плотности тока в исследуемой структуре. Коэффициент теплоотдачи был принят равным 2 Вт/(м<sup>2</sup>К), температура окружающей среды  $T_{\rm OC} = 300$ К.

В настоящей работе теоретически исследуются рациональные области применимости охлаждения по методу Ямагучи и анализируются энергетические параметры такого охлаждения.

По результатам исследований было выявлено, что эффект самоохлаждения элемента возможен лишь при величинах плотности тока менее 12,5 кА/м<sup>2</sup>. С увеличением тока выделение джоулева тепла нарастает, в результате чего эффект самоохлаждения устройства нивелируется. Увеличение теплоотвода от структуры позволяет расширить диапазон возможностей данного метода.

1. Yamaguchi, S. Peltier cooling for Semiconductor Devices, ULVAC, No. 52 (2007), pp. 14-17 (in Japanese)

2. Yamaguchi, S. et al, "A Proposal of Peltier self-cooling Semiconductor device," 26th Int. Conf. Thermoelectrics, Jeju Korea, June. 2007, O-G-1.

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ – МАНГАНИТОВ

# Б.Х. Ханнанов<sup>1</sup>, Е.И. Головенчиц<sup>2</sup>, В.А. Санина<sup>2</sup>, В.Г. Залесский<sup>2</sup>

 Кафедра компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга, СПб НИУ ИТМО; Лаборатория магнетизма и сегнетоэлектричества, ФТИ им. А.Ф. Иоффе
 Лаборатория магнетизма и сегнетоэлектричества, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

## Boris.Khannanov@gmail.com

Изучаемые мультиферроики (вещества, обладающие одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями) представляли собой монокристаллы легированных полупроводниковых манганитов  $Eu_{0.8}Ce_{0.5}Mn_2O_5$ И исходных диэлектрических кристаллов EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Эти мультиферроики принадлежат к классу недавно открытых соединений, в которых сегнетоэлектричество индуцируется сложной магнитной структурой и имеется гигантская магнитоэлектрическая связь. Это делает эти материалы привлекательными для практических применений, т.к. они позволяют управлять электрическими свойствами магнитными полями, а магнитными свойствами электрическими полями. Как было показано нами ранее, легированные мультиферроики обладают гигантской магнитоэлектрической связью вплоть до температур 320К.

В данной работе исследуется низкотемпературная, низкочастотная магнитная динамика. Разработан низкотемпературный автоматизированный СВЧ спектрометр магнитного резонанса с малой магнитной модуляцией в схеме на проход. Кристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации. Образцы имели различную форму и размеры – исследовались как специально приготовленные тонкие пластинки, так и прямоугольные пирамиды естественно ограненных кристаллов (объемом несколько mm<sup>3</sup>). Полученные результаты не зависели от формы образцов, а их размер влиял лишь на интенсивность сигналов.

Обнаружен и изучен набор однородных спин-волновых резонансов (ферромагнитных резонансов) в сверхрешетках, формирующихся за счет процессов фазового расслоения самоорганизации носителей заряда В легированных полупроводниковых И Eu<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Резонансы наблюдались при температурах 5 – 80К, на частотах вблизи 30 GHz. Оказалось, что подобные резонансы, но имеющие на порядок меньшую интенсивность, наблюдаются и в EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Последнее свидетельствует о том, что процессы переноса заряда между ионами марганца разной валентности, формирующие сверхрешетки в Eu<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, имеются, хотя и в меньшей степени, и в EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. По-существу мы обнаружили естественные сверхрешетки, формируемые за счет процессов самоорганизации носителей заряда В матрице монокристалловмультиферроиков. Предложена качественная модель. описывающая процесс формирования сверхрешеток и ферромагнитных резонансов в отдельных слоях этих

сверхрешеток.

# ТЕМПЕРАТУРА ДОСТИЖИМОГО ПЕРЕГРЕВА И ПРЕДЕЛЬНЫЕ РАСТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭТАН-МЕТАН

## А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, А.С. Панков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

#### kav@itp.uran.ru

Несмотря на почти столетнюю историю, исследование вскипания сильно перегретых жидкостей до сих пор остается актуальной научной и технической задачей. В представленной работе изучается вскипание перегретых растворов этан-метан. Метан, этан – основные компоненты природного газа, что определяет ценность исследования для технических приложений.

Опыты проводились методами измерения времени жизни и непрерывного понижения давления перегретого раствора. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в [1]. В интервале частот нуклеации  $J = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3} \text{c}^{-1}$  получена температурная зависимость среднего времени жизни  $\tau(T)$  растворов с концентрациями метана x = 2.1 моль% и 6.0 моль% при давлениях p = 1.0 МПа и 1.6 МПа. Для растворов указанных составов в интервале температур 266.5 – 272.0 К при непрерывном понижении давления зафиксированы значения давлений, при которых происходило вскипание жидкости.

Растворение метана в этане приводит к уменьшению времени ожидания вскипания раствора в метастабильном состоянии и снижению температуры достижимого перегрева  $T_n$ . Так, для раствора с x = 2.1 моль% температура достижимого перегрева для  $J = 10^7$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> при давлении p = 1.0 МПа составила 271.3 К, при p=1.6 МПа  $T_n=275.7$  К. Это меньше соответствующих значений  $T_n$  чистого этана [2] на 2.5 К. Для раствора с концентрацией метана 6.0 моль% отклонения от  $T_n$  чистого этана составляют 6.9-7.0 К. Глубина захода в метастабильную область при непрерывном понижении давления  $\Delta p_n$  составила 1.0 – 1.7 МПа. Максимальные значения  $\Delta p_n$  согласуются с предельными перегревами жидкости, полученными методом измерения времени жизни.

При  $\tau < 8.9$  с значения производной  $\partial \lg J/\partial T |_{p,x}$  практически совпадают с рассчитанными теории гомогенной нуклеации. Также классической близки по злесь экспериментальные и рассчитанные значения  $T_n$ : их расхождение не превышает 0.7 К и имеет систематический характер. Для чистого этана [2] измеренные в опыте значения *T<sub>n</sub>* на 0.5-0.7 К меньше их теоретических значений. Растворение 2.1 моль% метана снижает «недогрев до теории» до 0.2-0.3 К. При концентрации метана в растворе 6.0 моль% достигнутая в опыте температура перегрева примерно на 0.6 К превышает теоретическую. Экспериментальные значения *T<sub>n</sub>* при всех концентрациях и давлениях ниже определенных по правилу аддитивности. При  $\tau > 8.9$  с наблюдается существенное рассогласование теории и эксперимента как по значениям  $T_n$ , так и по  $\partial \lg J/\partial T \vert_{p,x}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-02-90413-Укр\_а, 12-08-31261-мол\_а), Правительства Свердловской области, программы совместных научных исследований УрО и ДВО РАН (проект № 12-С-2-1013) и программы УрО РАН для молодых ученых и аспирантов (проект № 11-2-НП-223).

1. Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995.

2. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Сулла И.И. // ТВТ, 1989. Т. 27, № 2. С. 410–412.

# ВЛИЯНИЕ АЗОТА И ГЕЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАНА И ЭТАНА

# А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, М.Н. Хотиенкова, В.Н. Андбаева, К.А. Гришина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

## kav@itp.uran.ru

Поверхностное натяжение является одним из важных теплофизических параметров вещества. Если для однокомпонентных жидкостей поверхностное натяжение исследовано в широком интервале параметров состояния и построено большое число моделей, описывающих его температурную зависимость, то для растворов такого сказать нельзя. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения бинарных растворов. Объектами исследования являются растворы этан–азот, метан–азот и метан–гелий.

Поверхностное натяжение определялось дифференциальным капиллярным методом. Охлаждение производилось жидким азотом. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью 0.03 К. Давление измерялось пружинным манометром класса точности 0.15 и цифровым прибором ИПДЦ. Погрешность измерения капиллярной постоянной зависит от температуры, давления (концентрации) и составляет 0.5–2 %. Погрешность определения поверхностного натяжения оценивается в 0.7–2.5 %. Измерения  $a^2$  проводились по изотермам в интервале температур 95–175 К (растворы метан–гелий и метан–азот) и 93.15–283.15 К (раствор этан–азот).

Капиллярная постоянная раствора метан–азот уменьшается с ростом мольной доли второго компонента  $x_L$ . Экспериментальные значения  $a^2$  меньше рассчитанных по правилу аддитивности. Величина  $\Delta a^2 = a^2 - a^2_{ad}$  проявляет слабую асимметрию. Отклонения от аддитивности уменьшаются с повышением температуры. Минимумы на изотермах  $\Delta a^2$  с ростом температуры смещаются в сторону меньших значений концентрации  $x_L$ . Зависимость поверхностного натяжения от давления и состава связана с распределением компонентов смеси между сосуществующими фазами и поверхностным слоем. С увеличением мольной доли азота и ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в растворе этан–азот. Повышение давления приводит к снижению капиллярной постоянной. При температурах выше 213.15 К зависимость  $a^2$  от давления линейна в пределах точности опыта. Во всем исследованном интервале параметров состояния поверхностное натяжение раствора этан–азот является убывающей функцией концентрации азота в жидкой фазе.

В растворе метан–гелий при увеличении концентрации гелия наблюдается повышение капиллярной постоянной по сравнению с чистым метаном. Величина и знак производной  $(\partial a^2/\partial p)_T$  определяется в основном природой растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-02-90413-Укр\_а, 12-08-31261-мол\_а), Правительства Свердловской области, программы УрО РАН для молодых ученых и аспирантов (проект № 11-2-НП-223), программы совместных научных исследований УрО и СО РАН (проект № 12-С-2-1001).

# ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПРИ ВАКУУМНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

# А.К. Арыков

# Институт физико-технических проблем и материаловедения им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР, г. Бишкек, Кыргызская Республика

## aarstanbek.ca@gmail.com

Использование в камнерезном инструменте все более качественных и высокопрочных кристаллов алмаза ставит первоочередной задачей разработку составов более износостойких матриц композиционных алмазосодержащих материалов инструментального назначения (КАМИН), которые позволяли бы наиболее полно использовать потенциал высокопрочных марок синтетических алмазов (СА). Актуальность поиска таких составов подтверждается большим количеством патентов по данному вопросу.

Повышение работоспособности алмазных инструментов для резания горных пород и строительных материалов, работающих в условиях больших глубин резания, является одной из наиболее сложных с материаловедческой точки зрения задач.

Металлическая матрица является одним из важнейших компонентов КАМИН. Именно она обеспечивает удержание кристаллов алмаза на рабочей поверхности в течение всего периода их стойкости и постепенное обнажение новых слоев зерен алмаза. Поэтому при формировании КАМИН должно соблюдаться соответствие прочности алмазного зерна и удерживающей способности металлической связки матрицы.

Ешё одной проблемой при разработке КАМИН является прочное закрепление износостойких зерен СА в матрице (связке), а изучения процесса алмазной обработки горных пород, проведенные многими исследователями /1-5/, убедительно показывают значительное влияние связки на эффективность обработки.

В работе /6/ Показана возможность повышения прочности алмазоудержания за счет поверхностных сил адгезии путем направленного увеличения степени дефектности поверхности зерен высокопрочных алмазов воздействием на них таких искажающих факторов, как механическая или термохимическая обработка. Искусственно созданная дефектность поверхности алмазных порошков позволила при незначительном уменьшении статической прочности повысить алмазоудержание алмазов в металлической связке. При изготовлении алмазного инструмента на базе твёрдых сплавов группы ВК наблюдается обогащение углеродом при контактной области матрицы с алмазом, вследствие его взаимодействия с кобальтом, т.к. на границе раздела алмаза с медными расплавами, содержащими кобальт, происходит интенсивное растворение поверхности алмаза /7/.

В традиционных технологических процессах при осуществлении металлизации в незащищенной от окисления среде нельзя полностью исключить частичное окисление кристаллов синтетического алмаза при высоких температурах и полученное данным методом покрытие представляет собой смесь оксидов и хлоридов металла /8/.

Металлы при нагреве на воздухе могут поглощать из атмосферы водород, образуя с ним растворы или химические соединения, а в некоторых случаях взаимодействовать с кислородом и азотом и другими газами, которые сильно ухудшают физикомеханические свойства КАМИН. Большие возможности по улучшению качества КАМИН открываются при осуществлении процесса их получения в вакуумных печах, из рабочего пространства которых эвакуируется воздух. При этом взаимодействие алмаза и металлических компонентов КАМИН с внешней газовой средой замедляется и практически прекращается при достижении глубокого вакуума. Нами эмпирическим путем была разработана технология изготовления многослойного компенсатора утечки тепла. Компенсатор предохраняет вакуумный колпак от тепла печи, он также регулирует термический градиент по толщине стенки тигля и является дополнительной электрической изоляцией печи.

Это позволило достичь в рабочем объеме печи температуру 1250 К, при этом наружная температура не превышала 400 К. Температура рабочей камеры контролировалась термопарой. Электрическое напряжение на нихромовую проволоку подавалось через автотрансформатор, выполненный с плавной регулировкой вводимой мощности по первичной цепи.

Для проведения экспериментов были выбраны монокристаллы синтетического алмаза повышенного качества, выращенные в системе Ni-Mn – графит, зернистостью 400/315мкм. Для покрытия алмазных зерен были выбраны титан и кобальт, поскольку они отличаются хорошей смачиваемостью поверхности алмаза. Термообработка для металлизации алмазных монокристаллов проводилась в вакууме в течение 30 минут при температуре ≤1150 К и давлении остаточных газов 10<sup>-3</sup> мм.рт.ст. В связи с высокой температурой плавления этих металлов (Ti-1938 K, Co-1766 K) для металлизации порошков синтетического алмаза использованы порошки гидрида титана (TiH<sub>2</sub>) и обезвоженного хлорида кобальта (CoCl<sub>2</sub>), температура разложения которых, соответственно, равна 1093 К и 997 К. /9/.

Термическим разложением гидридов могут быть получены тонкие плёнки соответствующего металла на различных материалах, что важно для ряда областей техники. Кроме того, термодинамические расчеты доказали, что высокоактивный атомарный водород, выделяющийся при распаде гидрида, до рекомбинации в молекулы, способен восстанавливать оксиды металлов, очищая поверхность частиц и улучшая массоперенос между ними. После своего полезного действия на материал водород может полностью удаляться нагревом до высоких температур в вакууме, не приводя к ухудшению конечных механических свойств металлизируемых монокристаллов СА.

Предварительно были приготовлены смеси двух составов, состоящие из, соответственно, микропорошков, размерами менее 50 мкм,  $TiH_2$  и обезвоженного CoCl<sub>2</sub>, а также зерен монокристаллов CA, подлежащих к металлизации. Смесь помещалась в графитовую печь, которая затем устанавливалась в вакуумную камеру. Нами предполагалось, что при нагреве смеси, состоящей из зерен CA и порошков TiH<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub> зернистостью менее 50 мкм, до соответствующих температур разложения в вакууме, атомы металла, образующиеся в результате разложения, осадят на поверхность нагретого до этих температур алмаза, металлизируя поверхность алмазных зерен.

В табл.1 приведены некоторые характеристики веществ для покрытия, температура металлизации и массы алмазного порошка до и после металлизации.

Таблица 1

Некоторые характеристики вещества покрытия и металлизации монокристаллов СА

Вещество	Фракция,	Исходная	Температура	Масса алмазног	о порошка, г
для	МКМ	масса, г	металлизация, К	до	после
покрытия				металлизации	металлизации
TiH <sub>2</sub>	$\leq$ 50	0,45	1095÷1110	0,15	0,21
CoCl <sub>2</sub>	$\leq$ 50	0,45	1000÷1015	0,15	0,17

Из таблицы видно, что после металлизации алмазного порошка его масса увеличивается как в случае использования в качестве вещества покрытия гидрида титана, так и соли кобальта. Однако это увеличение разное.

Полученные результаты показывают, что поверхность монокристаллов синтетического алмаза лучше смачивается титаном по сравнению с кобальтом. При металлизации титаном масса алмазного порошка повышается на 40%, а при покрытии кобальтом такое повышение составляет около 13%.

Для исследования металлического покрытия поверхности монокристаллов СА был использован микроскоп «МИКРО 200Т-01». Некоторые результаты наблюдений под микроскопом металлического покрытия поверхности алмазного порошка представлены на рис. 2 и 3. Объект рассматривали с увеличением 800 <sup>х</sup>. Наблюдаемый объект фотографировали на цифровую фотокамеру Coolpix 4500. Для сравнения на рис.1 представлены аналогичные снимки поверхности исходных образцов. Видно, что на поверхности исходных зерен алмазных порошков имеются выходы примесей металловкатализаторов, которые обусловлены технологическими особенностями синтеза монокристаллов алмаза. При формировании макроскопических физических и прочностных характеристик синтетических алмазов нежелательны наличия таких металлических микровключений, однако они могут сыграть положительную роль при металлизации алмазных порошков. Места выхода микровключений Ni, Mn, Fe, Co и др. металлов на поверхности алмаза могут являться активными центрами металлизации при температурах разложения CoCl<sub>2</sub> и TiH<sub>2</sub>. После первоначального образования центров металлизации процесс должен идти автокаталически, что и обусловливает металлизацию алмазного зерна.

Анализ рис.2 и 3 показывает, что если при металлизации титаном покрытие является практически сплошным, то в случае кобальта - покрытие поверхности алмазного зерна носит не сплошной, а дискретно-островковый характер. Такой характер металлического покрытия, по-видимому, связано с недостаточной смачиваемостью поверхности монокристалла алмаза расплавами кобальта и существенным влиянием, даже в незначительном количестве, поверхностных дефектов и примесей на процесс металлизации монокристаллов алмаза.



Рис.1. Исходные зерна монокристаллического синтетического алмаза



Рис.2. Металлизированные титаном монокристаллы алмаза. В качестве среды для металлизации использовался TiH<sub>2</sub>.



Рис.3. Металлизированные кобальтом монокристаллы алмаза. В качестве среды для металлизации использовался обезвоженный CoCl<sub>2</sub>.

Заполняя микротрещины и поры алмазного зерна и заключая его в металлическую оболочку, титановое и кобальтовое покрытие увеличивает прочность алмазного порошка, что, в конечном счете, должно привести к повышению эксплуатационных характеристик КАМИН.

Определение прочности алмаза на сжатие представляет собой очень трудную техническую задачу, поэтому для ее характеристики используют так называемый показатель статической прочности – усилие в ньютонах, при котором разрушается испытуемое зерно. Для определения показателя статической прочности исследованных образцов использовали метод по ГОСТу 9206-80. Полученные результаты показателя прочности опытных монокристаллов синтетического алмаза при статическом сжатии указаны в табл. 2.

# Показатель прочности при статическом сжатии, Н.

Зернистость, мкм		Типы исследованных образцов		
	Исходные кристаллы	Кристаллы, покрытые титаном	Кристаллы, покрытые кобальтом	
400/315	109,0 ±20,0	172,±22,0	211±27,0	

Для нас оказалось неожиданными результаты исследований показателя прочности металлизированных кристаллов алмаза. Титан является высокопрочным металлом и поверхность образца, покрытая им, больше чем в три раза по сравнению с поверхностью, покрытую Со. Несмотря на это показатель прочности кристаллов алмаза, покрытых кобальтом оказалось больше чем у образцов, металлизированных титаном. Поэтому дальнейшие исследования будут посвящены пониманию физикохимической природы этого явления.

Алмазосодержащие инструментальные материалы на металлических связках можно рассматривать как дисперсноупрочненные композиционные материалы с четкой границей раздела между дисперсными частицами (алмазные зерна) и матрицей (металлическая связка).

Таким образом, в данной работе показана возможность металлизации монокристаллов синтетического алмаза, используя различные соединения адгезионноактивных по отношению к алмазу металлов.

# Литература

- 1. В.А. Александров. Обработка природного камня алмазным дисковым инструментом. -Киев.:Наукова думка. 1979.-240с.
- 2. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента. /Бакул В.Н. и др. -М.:Машиностроение, 1975. -296с.
- 3. В.А. Александров, О.М. Мифлиг . Износ синтетических алмазов и связки при шлифовании природного камня. -Син.алмазы, 1977, №5, С.36-41.
- 4. Синтетические сверхтвердые материалы: Т.3. Ответ.ред.Н.В. Новиков. -К.:Наук. Думка 1986, с.280.
- 5. К. Хайдаров, А.К. Арыков. Послойноупрочненный композиционный алмазосодержащий материал для строительной индустрии . Вестник КНУ.-2005.-186-188 с.
- 6. Г.П.Богатырева, Г.Ф.Невструев, Г.Д.Ильницкая и др. Возможности повышения прочности удержания алмазов в связке. //Сверхтвердые материалы.- 2001 -№2-С.20-25.
- 7. З. Ж. Бегов, Б. С. Карамурзов, А. Х. Тлибеков, М. М. Яхутлов Выбор материала покрытия на алмазные зерна и оптимизация его толщины. /Сверхтвердые материалы.-1998.- №5.-С. 55-56.
- 8. А.П.Оганян, В.Л.Гвяздовская, А.А.Оганян. Некоторые физико-химические свойства металлизированных алмазных порошков. //Сверхтвердые материалы .-1997 -№2- С.52-54.
- 9. К.Хайдаров, А.К.Арыков. Металлизация монокристаллов синтетического алмаза и создание композиционных алмазосодержащих материалов. / Вестник КНУ, вып.3. Физика и физическое образование. Бишкек 2003.- С.251-254.

# ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР И ВЯЗКОСТЬ СМЕСИ СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 32 И ХЛАДАГЕНТА R404A

# Н.И. Лапардин, В.З. Геллер

Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, Украина

#### lapardina2004@mail.ru

Фазовое равновесие жидкость-пар и вязкость смеси синтетического полиолэфирного смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A были измерены в диапазоне температур от 233 до 373 К, при давлениях от 0.1 до 6.1 МПа и массовой концентрации масла от 0.3 до 0.9. Предложены корреляционные уравнения, которые с достаточной точностью описывают давление кипения и вязкость в указанном диапазоне температур и состава смеси.

Ключевые слова: смеси, давление, температура, вязкость, хладагент, смазочное масло.

## ВВЕДЕНИЕ

Холодильный агент R404A относится к группе гидрофторуглеродов и представляет собой квазиазеотропную смесь (R125/R143a/R134a) с массовыми долями (44/52/4%), причем температурный глайд не превышает 0.5 К. Поэтому при утечках возможны многократные дозаправки, а эксплуатационные характеристики практически не меняются. R404A может успешно использоваться как в новом оборудовании, так и при замене хлоросодержащих углеводородов, таких как R502, при налаженном использовании существующего оборудования. Наряду с простотой использования также практически важно, что в большинстве случаев масса заправки R404A меньше и, в зависимости от условий эксплуатации и конструктивных особенностей оборудования, при замене R502 может составлять 0.75 ... 0.9 его массы. Кроме того при такой замене температура нагнетания может быть на 5 К ниже, что ведет к увеличению срока службы компрессора. Хладон R404A рекомендован к использованию в низко- и среднетемпературном торговом холодильном оборудовании с герметичными, полугерметичными и негерметичными поршневыми компрессорами, крупном торговом и промышленном холодильном оборудовании с негерметичными поршневыми компрессорами, а также на транспорте для охлаждения или кондиционирования воздуха. Использование синтетических полиолэфирных смазочных масел в смесях с хладагентами ставит задачу исследования растворимости и вязкости этих смесей.

Продолжая исследование хладагентов серии R400 [1-4], настоящая работа посвящена измерениям фазового равновесия жидкость-пар и вязкости смеси полиолэфирного смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A. На основе данных экспериментальных измерений свойств смеси получены корреляционные зависимости, позволяющие рассчитать давления кипения и коэффициент кинематической вязкости изучаемой смеси.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные о фазовом равновесии жидкость-пар были получены с помощью ячейки постоянного объема, размещенной в термостате. Она заправлялась маслом и хладагентом в таком количестве, чтобы паровое пространство верхней части ячейки было минимально. По уравнению состояния R404A, представленному в базе данных REFPROP [5], рассчитывалась масса паров хладагента в этом пространстве. Давление определялось при помощи цифрового преобразователя давления. Температура
измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления. Валовая концентрация смеси находилась по массе заправленных компонентов.

Вязкость измерялась методом капилляра. Истечение потока жидкости через капилляр происходило под действием небольшого перепада давления. В опытах измерялись температура, давление, а также время истечения определенного количества вещества. Погрешность измерений вязкости не превышала  $\pm 1.8\%$ . Подробное описание схем установок для измерения равновесия жидкость-пар и вязкости, а также методик проведения опытов представлены в более ранних работах [6-8].

Массив P-T-х данных при измерениях фазового равновесия жидкость-пар исследуемой смеси получен в диапазоне температур 233 ... 373 К при давлениях от 0.1 до 6.1 МПа и массовой доли масла 0.3 ...0.9. Экспериментальные измерения вязкости проведены в области температур от 233 до 373 К и массовой доли масла от 30% до 90%. В табл. 1 и 2 приведены результаты экспериментальных измерений давлении кипения и вязкости смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A при различных значениях массовой доли масла *x* и температуры *T*.

Таблица 1. Экспериментальные значения давления кипения смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A

	Р, МПа						
1, К	x=0.302	x=0.501	<i>x</i> =0.700	<i>x</i> =0.796	x=0.906		
233.15	-	0.119	0.100	0.078	0.045		
253.15	0.297	0.281	0.233	0.182	0.105		
273.15	0.584	0.550	0.451	0.349	0.200		
293.15	1.043	0.977	0.791	0.608	0.346		
313.15	1.731	1.611	1.285	0.981	0.556		
333.15	2.715	2.507	1.971	1.493	0.844		
353.15	4.174	3.827	2.964	2.229	1.255		
373.15	6.071	5.525	4.212	3.140	1.762		

Таблица 2. Экспериментальные значения вязкости смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A

ти	$\nu, 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$						
Ι, Κ	x=0.307	x=0.495	x=0.703	x=0.803	x=0.904		
233.15	-	7.19	85.1	368	1995		
253.15	0.805	3.67	27.7	92.3	355		
273.15	0.631	2.36	13.1	34.3	97.3		
293.15	0.495	1.58	6.87	14.9	35.2		
313.15	0.402	1.14	3.94	7.85	16.2		
333.15	0.316	0.841	2.48	4.48	8.32		
353.15	0.262	0.649	1.75	3.00	5.25		
373.15	0.234	0.540	1.34	2.17	3.61		

В качестве графической иллюстрации полученных данных на рис. 1 - рис. 3 показаны диаграммы давление кипения—состав, давление кипения—температура и вязкость температура. Отметим, что для отображения изобар на диаграмме вязкость температура, приведенной на рис. 3, использованы результаты исследования давления кипения смеси. Как видно, вязкость исследуемой смеси является сложной функцией трех переменных и зависит от температуры, давления и массового состава смеси.



Рис. 1. Диаграмма давление кипения—состав смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A



Рис. 2. Давления кипения смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A



Рис. 3. Вязкость смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A

#### КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Приведенные ниже корреляционные уравнения, получены аппроксимацией наших экспериментальных данных. Они позволяют рассчитать давление кипения и вязкость смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A в указанных выше пределах диапазона температур и интервала массовой концентрации масла.

$$P = \sum_{i=0}^{3} \sum_{j=0}^{2} a_{ij} \cdot (t/100)^{i} \cdot x^{j} \quad (1), \ \log v = \sum_{i=0}^{3} \sum_{j=0}^{2} c_{ij} \cdot (t/100)^{i} \cdot x^{j} \quad (2),$$

где P – давление кипения в МПа; t – температура в °C; x – массовая доля масла; v – коэффициент кинематической вязкости, 10<sup>-6</sup> м<sup>2</sup>/с. Коэффициенты  $a_{ij}$  и  $c_{ij}$  уравнений (1) и (2) приведены в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A

значения а <sub>іј</sub>			значения сіј						
j∖i	0	1	2	3	j∖i	0	1	2	3
0	0.4091	1.2282	1.6672	1.7910	0	-0.8536	-0.4417	0.0167	0.1213
1	0.9702	2.8226	2.6232	0.2165	1	1.6206	0.51400	-0.1570	-0.3678
2	-1.3193	-3.8861	-4.1577	-2.0131	2	1.6807	-3.1266	2.0712	-0.3177

Расхождения между полученными экспериментальными данными о давления кипения смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A, а также ее вязкости, и рассчитанными по уравнениям (1) и (2) величинами показаны на рис. 4 и рис. 5.



Рис. 4. Отклонения рассчитанных по уравнению (1) значений от экспериментальных данных по давлению кипения смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A



Рис. 5. Отклонения рассчитанных по уравнению (2) значений от экспериментальных данных по вязкости смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A

#### выводы

Проведены экспериментальные измерения давление кипения и вязкости смеси смазочного масла ISO 32 и хладагента R404A в области температур от 233 до 373 К, при давлениях до 6.1 МПа и массовой доли масла от 0.3 до 0.9. Аппроксимация экспериментальных данных по давлению кипения смеси, как функции температуры и ее массового состава, уравнением (1) проведена со среднеквадратичной погрешностью 2.0% при максимальном отклонении 5.7%. Температурная и концентрационная зависимость коэффициента кинематической вязкости смеси R404A со смазочным маслом ISO 32 описана уравнением (2) со среднеквадратичным отклонением 3.1%, а максимальная погрешностью, удовлетворяющую инженерную практику, позволяют проводить приведенные выше корреляционные зависимости. Отметим, что полученные данные и их область измерений не связаны с поиском зон несмесимости или

ограниченной растворимости для рассматриваемой смеси, который требует проведения специальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. Волчок В.А., Геллер В.З., Лапардин Н.И. Термодинамические свойства хладонов серии R400.- Обладнання та технології харчових виробництв: Тематичний збірник наукових праць-Донецьк: ДонНУЕТ, 2008.-Вип.19.- с. 9-14.

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. Лапардин Н.И., Геллер В.З. Теплофизические свойства смеси смазочного масла ISO 68 и хладона R407C. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції "Інновації в суднобудуванні та океанотехніці" – Миколаїв: НУК, 2011. – с. 336 - 339.

5. Lemmon E.W., McLinden M.O., Huber M.L. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 7.0 – Gaithersburg: NIST, 2002. – 155 p.

6. Bivens D.B., Yokozeki A., Geller V.Z. Thermodynamic properties of R32/R125 mixture. In Proceedings of the 4th Asian Thermophysical Conference, Japan, 1993.

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.

#### ABSTRACT

Liquid-vapor phase equilibrium and viscosity of the mixture of the lubrication oil ISO 32 with the refrigerant R404A have been measured over a temperature range from 233 to 373 K, a pressure range from 0.1 to 6.1 MPa, and a range of oil mass composition from 0.3 to 0.9. Correlation equations provided sufficiently accurate description of vapor pressure and viscosity in the indicated range of temperature and composition are proposed.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ БЕТОНОВ

#### А.О. Костин, Е.Д. Румянцева, Д.П. Волков, А.Н. Коваленко

#### НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

#### kostinsasha91@mail.ru

В работе были исследованы теплофизические свойства, а именно теплоемкость и теплопроводность двух типов реакторных бетонов: карбонатного и серпентинового в диапазоне температур от 25 до 400 °C.

Они отличаются:

1). По составу.

Карбонатный бетон преимущественно состоит из CaCO3 и в некоторых областях содержит так же CaSiO3, Mg2SiO4.

Серпентиновый бетон преимущественно состоит из включений серпентина Mg3Si2O5(OH)4 и цементной связки на основе CaCO3.

2). По пористости.

У карбонатного бетона пористость лежит в пределах от 9 % до 13 %, а у серпентинового бетона от 9 % до 33%.

3). По плотности.

Средняя плотность карбонатного бетона 2,51 г/см<sup>3</sup>, а серпентинового 2,71 г/см<sup>3</sup>.

Экспериментальные исследования теплоемкости и теплопроводности проводились на измерителях ИТ-С-400 и ИТ-λ-400 в диапазоне температур 25÷400 °C. В основу работы установок положен метод динамического калориметра в режиме монотонного нагрева.

Результаты измерений показали, что теплопроводность изученных бетонов слабо зависит от температуры и с её ростом падает. Проведены расчеты теплопроводности реакторных бетонов по модели со взаимопроникающими компонентами. Результаты расчета показывают хорошее количественное и качественное соответствие с экспериментальными данными.

Теплоемкость бетонов с ростом температуры, напротив, растет. Также в диапазоне температур от 150÷200 °С наблюдается некоторый пик. Это обусловлено тем, что структура реакторного бетона пористая и в ней содержится влага, которая при нагреве начинает испаряться. У серпентинового бетона этот пик несколько выше из-за большей пористости.

Были найдены погрешности измерений этих параметров, у теплоемкости она составляла 2%, у теплопроводности 5%.

В итоге сделан вывод, что карбонатный бетон по своим теплофизическим свойствам мало отличается от серпентинового.

# О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

#### А.Р. Лепешкин

# ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова", Москва, Россия

#### lepeshkin.ar@gmail.com

Несмотря на то, что принципиальные причины возникновения сверхпроводимости, как это принято считать, установлены, достижения современной теории далеки от того, чтобы количественно оценивать критическую температуру или критическую напряженность магнитного поля для материалов различного типа.

Последние экспериментальные исследования, освещенные в литературе, показывают, что некоторые свойства сверхпроводников отличаются от теории сверхпроводимости БКШ.

Известно, что в силу особенностей строения и характеристик электронных пар магнитное поле с индукцией выше определенного уровня уменьшает критическую температуру сверхпроводника, то есть температуру, ниже которой в нём реализуется явление сверхпроводимости. Однако коллектив американских ученых, проведя эксперименты с ультратонкими (порядка 10<sup>-9</sup> м) аморфными пленками свинца, обнаружил, что сильное магнитное поле, наоборот, повышает их критическую температуру.

Проведенные опыты со сверхпроводниками ВТСП с использованием туннельных микроскопов в Принстонском университете его учёными в соавторстве с японскими специалистами показали, что в ряде материалов так называемые куперовские пары в виде отдельных оставшихся островков существуют и при температурах, намного выше точки перехода в сверхпроводящее состояние.

В этой связи с учетом выше полученных результатов можно выразить надежду на дальнейшее развитие понимания и исследования механизма сверхпроводимости в материалах.

# ОБ АНОМАЛИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

#### Г.Г. Гусейнов

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

#### guseinovgg@mail.ru

Экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в критической области. В критической области обнаружены: максимум теплопроводности, уменьшение его амплитуды, смещение температуры максимума в сторону низких температур, проявление максимума в более широком интервале температур, чем для чистого диоксида углерода. Полученные аномалии объясняются влиянием размерных эффектов в пористом стекле.

#### Введение

Исследования пористых материалов, насыщенных флюидами вблизи фазовых переходов 2<sup>го</sup> рода и критического состояния вещества необходимы: для развития теорий фазовых переходов и критических явлений; для изучения поверхностных явлений на границе твердое тело – жидкость; для развития сверхкритических технологий экстракции остаточной нефти из пластов [1,2].

Неисследованной при этом остается специфика теплопроводности (λ) в микропористых и дисперсных системах.

Особенно важно изучение поведения веществ в замкнутых объемах и пористых средах для исследования различных размерных эффектов.

#### Постановка задачи

Работа была проведена с целью изучения поведения  $\lambda$  диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в пористом стекле.

В настоящем сообщении приведены результаты, демонстрирующие необычное поведение λ для CO<sub>2</sub> в микропористом стекле, в частности, в критической области.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые стекла, имеющие твердый каркас и взаимопроникающие поры. Они однородны и могут быть использованы как модели гетерогенных сред. Образцы имели средний размер пор 16·10<sup>-6</sup>м, диаметр 42·10<sup>3</sup>м. и толщину 3055·10<sup>-6</sup>м.

Другим объектом исследования было выбрано чистое вещество –  $CO_2$ , у которого  $\lambda$  достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния, включая критическую область [3-5].

#### Методы испытаний

Измерения  $\lambda$  проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя, с погрешностью, не превышающей 1,2%. Подробности о конструкции устройств и методики определения  $\lambda$  приведены в работе [6].

#### Результаты исследования

В работе впервые приводятся результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности ( $\lambda_{-9\phi\phi}$ ) пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, в интервале температур 290-370К и давлении 7,379МПа – Рис.1.



Рис.1. Зависимость эффективной теплопроводности ( $\lambda_{3\phi\phi}$ ) от температуры (T, K) по критической изобаре 7,379МПа: пористое стекло, насыщенное диоксидом углерода – данные автора.

Из Рис. 1 видно, что с увеличением температуры  $\lambda_{\rho\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, в основном, растет. Рост  $\lambda_{\rho\phi\phi}$  в зависимости от температуры, для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> составляет 10,08%.

Пористые стекла, насыщенные CO<sub>2</sub> представляют систему, состоящую из многих фаз – (сочетания, твердого, жидкого и газообразного состояний) [7].

В пористом стекле, насыщенном CO<sub>2</sub>, тепло передается через скелет – каркас, контактные пятна, молекулами газа или жидкости, и излучением:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{\text{кондукт.}} + \mathbf{Q}_{\text{конвекц.}} + \mathbf{Q}_{\text{рад.}}$$
 (1)

Радиационную составляющую  $\lambda$  оценивали по формуле из [8]:  $\lambda = 2\epsilon^2 \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot h$ 

что составляло 13·10 <sup>-6</sup> % от  $\lambda_{3\phi}$  пористого стекла, и 3·10 <sup>-6</sup> % от величины молекулярной  $\lambda$  кварцевого стекла ( $\lambda_{\kappa варца}$ ), и ею можно пренебречь.

Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микрозазоров на стыке частиц, что препятствует ее возникновению.

Таким образом, передача тепла в пористой среде, насыщенной  $CO_2$ , в основном осуществляется  $\lambda$  основы – скелета пористого материала – стекла, и имеет место фононный механизм передачи тепла.

Рассматривая результаты исследования  $\lambda_{3\phi\phi}$ , приведенной на рис. 1, видим, что на изобаре 7,379 МПа при температуре 303,85 К наблюдается резко выраженный максимум. Были сравнены параметры, при которых наблюдается максимум теплопроводности ( $\lambda_{max}$ ) для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, и для CO<sub>2</sub> находящегося в свободном состоянии – Рис.2.



Рис.2. Зависимость эффективной теплопроводности ( $\lambda_{3\phi\phi}$ ) от температуры (T, K) по критической изобаре 7,379МПа, в окрестности критической точки (T <sub>к</sub>): 1 - пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> – данные автора; 2 - диоксида углерода, по данным [3,4].

Для этого воспользовались результатами экспериментального исследования  $\lambda$  для CO<sub>2</sub>, выполненных в критической области [3,4]. Из сравнения видно, что наблюдаемый на Рис.2. –  $\lambda$  max для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, попадает в область критического состояния чистого CO<sub>2</sub>[1,2,5].

Таким образом, можно констатировать факт того, что нами впервые экспериментально исследована  $\lambda_{3\phi\phi}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> в критической области, и обнаружен  $\lambda_{max}$ .

Из рис. 2, по данным [3,4] видно, что  $\lambda_{max}$  чистого CO<sub>2</sub>, находящегося в свободном состоянии, наблюдается при критическом давлении P<sub>к</sub> = 7,4077МПа и критической температуре T<sub>к</sub> =304,35К. Критические параметры для CO<sub>2</sub>, установленные по изучению других физических свойств (P,  $\rho$ , T), выполненные с высокой точностью [9], составляют: P<sub>к</sub> = 7,3773МПа и T<sub>к</sub> = 304,128К. Таким образом, видно, что T<sub>к</sub> для CO<sub>2</sub> внутри пористого стекла наблюдается при температуре, соответственно, на 0,5° и на 0,278° ниже T<sub>к</sub>, чем у чистого CO<sub>2</sub>, установленных соответственно [3,4] и [9].

Сравнения же амплитуд  $\lambda_{max}$  в критической области пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, с  $\lambda_{max}$  чистого CO<sub>2</sub>, по критической изобаре (см. Рис.2), показывает, что амплитуда  $\lambda_{max}$  для чистого CO<sub>2</sub> в 3,2 раз больше.  $\lambda_{max}$  для CO<sub>2</sub> возрастает на 81,7% от величины значения  $\lambda$  основания, и этот рост наблюдается в интервале температур в 1°, в то время как  $\lambda_{max}$  для пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, возрастает по сравнению с основанием только на 4%, которое наблюдается в интервале температур в 12°.

Смещение температуры фазового перехода и уменьшение амплитуды  $\lambda_{max}$  в пористом стекле, насыщенном CO<sub>2</sub>, скорее всего происходит из-за того, что под влиянием поверхностного поля стекла CO<sub>2</sub>, находящаяся на стыках зерен - флюид, структурируется. По – видимому, начинают проявляться размерные эффекты в пористом стекле, т.е. на поведение CO<sub>2</sub> начинает влиять развитая поверхность пор. Подобные же образования, по изучению других свойств, и на других веществах были обнаружены в работе [10]. На структурирование жидкости в поверхностном слое, особенно в критической области указывается и в работе [11]. Хотя доля структурированного состояния CO<sub>2</sub> еще очень мала по сравнению с объемной фазой, тем не менее они могут оказывать влияние и определять объемные свойства CO<sub>2</sub>.

Размерные эффекты в ограниченном пространстве пор могут привести к понижению внутренней энергии CO<sub>2</sub>, что в свою очередь приводит к смещению температуры фазового перехода (T  $_{\kappa}$ ) - CO<sub>2</sub> внутри пор. Одновременно, увеличенная поверхность пор не дает развиваться флуктуациям плотности CO<sub>2</sub>, "гасит" амплитуду  $\lambda_{max}$  пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>.

Размытость температуры перехода в критической области для  $\lambda_{3\phi}$ . пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub>, по нашему мнению, происходит из – за дисперсии толщины прослоек CO<sub>2</sub> между зернами в стекла. Кроме того, доля граничного ориентационного – упорядоченного слоя CO<sub>2</sub> на стыке зерен увеличивается по мере продвижения от центра поры к микропятнам касания зерен, т.к. это соответствует другому состоянию CO<sub>2</sub>, то и фазовый переход второго рода будет, происходит "постепенно" в некотором интервале температур.

Из сказанного выше можно сделать следующий вывод: находящийся внутри пористого стекла CO<sub>2</sub>, все – таки, проявляет свои индивидуальные особенности в критической области.

Для выяснения поведения CO<sub>2</sub> внутри пор, была рассчитана его  $\lambda$ . Выяснено, что  $\lambda$  для CO<sub>2</sub> внутри пор на 18,64% больше, чем в свободном объеме. По- видимому, это тоже связано с тем, что CO<sub>2</sub> внутри пор, у поверхности стекла (на определенную толщину), более структурирован, образуются двухфазные аморфно-кристаллические структуры - наноструктуры в CO<sub>2</sub> (с толщиной слоя в 10-1000нм), и обладает большей  $\lambda$ , чем в свободном объеме.

Воспользуемся данными о плотности стекла XC-3 при 290К – [12], равном 2490 кг<sup>·м-3</sup> и формулой, предложенной Шибряевым Е.Ф. [13]:

$$\lambda_{3\phi, \text{ nop }} \cdot \lambda^{-1}_{3\phi, \kappa} = \rho^{2}_{\text{ nop }} \cdot \rho^{-2}_{\kappa}$$
(3),

где  $\lambda_{3\phi. \text{ пор.}}$ ,  $\lambda_{3\phi. \kappa.}$  – эффективная теплопроводность пористого и компактного (сплошного) материала;  $\rho_{\text{ пор.}}$ ,  $\rho_{\kappa.}$  – плотность пористого и без пористого материала (стекла).

Тогда можно написать:

$$\rho_{\text{nop.}} = \rho_{\kappa} \left( \lambda_{3\phi, \text{nop.}} \cdot \lambda^{-1}_{3\phi, \kappa} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(4).

Формула связывает характеристики пористых сред по правилу искажения.

Рассчитанная по этой формуле эффективная плотность  $CO_2$  увеличивается с приближением к критической области, достигает максимального значения при  $T_{\kappa}$  и уменьшается по мере удаления от нее – Рис.3. По - видимому, это связано с увеличением локальной плотности  $CO_2$  вблизи поверхности стекла и его структурированием.



Рис.3. Зависимость эффективной плотности пористого стекла, насыщенного CO<sub>2</sub> от температуры по критической изобаре 7,379МПа – по данным автора.

Таким образом, предлагается новый подход к изучению свойств наноразмерных образований в пористых и дисперсных системах - по исследованию их теплофизических свойств, которые открывают новые пути к пониманию физикохимических процессов в наноструктурах.

#### Выводы

В работе впервые экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в критической области.

В критической области обнаружены: максимум теплопроводности,

уменьшение его амплитуды, смещение температуры максимума в сторону низких температур, проявление максимума в более широком интервале температур, чем для чистого диоксида углерода.

В результате исследования обнаружены влияние размерных эффектов на ход и поведение теплопроводности диоксида углерода в пористом стекле.

Выявлены образования наноразмерных структур в пористых и дисперсных системах - по исследованию их теплофизических свойств, которые открывают новые пути к пониманию физико-химических процессов в наноструктурах.

Полученные данные по теплопроводности внесут определенный вклад в изучение физики фазовых переходов второго рода и критического состояния вещества, позволят оптимально проектировать установки по сверхкритической экстракции тяжелых углеводородов из земных недр.

#### Библиографический список

- 1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271с.
- 2. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. М.: Недра, 1982. 312с.
- 3. Guildner L.A. Thermal conductivity of gases. II. Thermal conductivity of carbon dioxide near the critical point // J. Res. NBS. 1962. v. 66A. N. 4. p. 34-47.
- 4. Michels A., Sengers J.V., Van der Gulik P.S. Thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region // Physica, 1962. v. 28. N. 12. p. 1201-1264.
- 5. Sengers J.V. Transport properties of fluid near critical points // Int. J. Thermophys., 1985. v. 6. N. 3. p. 203-232.
- 6. Гусейнов Г.Г., Гусейнов Э.Г. Исследование теплопроводности водных растворов электролитов и пористых материалов, насыщенных флюидом // Fizika, Baki, Elm, 2007. Т. 13. N. 1-2. С. 13-25.
- 7. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. - 319с.
- 8. Мень А.А., Сеттарова З.С. Степень черноты кварцевого стекла // Теплофизика высоких температур, 1972. Т. 10. С. 273-284.
- Duschek W., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide. II. Saturated – liquid and saturated – vapour densities and the vapour pressure along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermodynamics, 1990. v. 22. p. 841-864.
- 10. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Силенко Г.П. Оптическая анизотропия граничных слоев нитробензола, образованных на поверхности стекла // ДАН СССР, 1972. Т. 207. С. 1153-1156.
- 11. Пшеницын В.И., Русанов А.И. Исследование отражения света и толщины поверхностного слоя в системе гексан-нитробензол//ЖФХ, 1972. Т. 46. С. 1031.
- 12. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968. 464с.
- **13.** Шибряев Е.Ф. Пористые проницаемые спеченные материалы. М.: Металлургия, 1982. 167с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

#### Н.А. Минина, В.А. Ермишкин, И.И. Новиков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, Россия

#### minina@imet.ac.ru

#### введение

Проблема определения внутренних напряжений в конструкционных материалах до настоящего времени не потеряла своей актуальности. В практике нормативных расчетов элементов конструкций на прочность для ее решения не находится места, так как она базируется на теории упругости, в которой принята гипотеза о естественном ненагруженном состоянии исходного материала [1]. Несмотря на то, что влияние внутренних напряжений на снижение эксплуатационных характеристик машин и сооружений и ограничение их времени жизни общепризнано, а для их экспериментального определения разработано множество методик [2-4], не существует способов их количественного учета в расчетах на прочность. По своей величине внутренние напряжения могут достигать значений соизмеримых с приложенными напряжениями. В частности, в сварных швах они близки к пределу текучести основного материала [5]. Практически каждая технологическая операция при производстве металлических изделий вызывает появлений внутренних напряжений. По этой причине возникает необходимость оценки как их отдельных составляющих, так и их результирующей величины в элементах готовой конструкции. Несмотря на то, что внутренние напряжения всегда уравновешены в масштабе всей конструкции, отдельных зерен и субзерен их распределение в материале отличается значительной неравномерностью. Существующие методики экспериментального определения внутренних напряжений не отличаются универсальностью и их применение, как правило, связано с локальными повреждениями конструкций, которые требуется устранять до их принятия в эксплуатацию. В настоящей работе предлагается методика определения внутренних напряжений в материалах по данным дилатометрических исследований образцов. Их появление связано с сопряжением фазовых составляющих с разными удельными объемными, которые выделяются в процессе дилатометрических экспериментов и деформационным упрочнением в период, прелшествующий дилатометрическим исследованиям.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Температурные деформации при нагреве кристаллических материалов имеют разную физическую природу, в соответствии с которой они могут быть обратимыми и необратимыми. Термическое расширение кристаллической решетки, имеющее своей причиной ангармонизм сил межатомного взаимодействия, и деформации в результате повышения равновесной концентрации вакансий с повышением температуры, деформации при прямых и обратных фазовых превращениях в материалах, происходящие в определенных температурных интервалах, являются примерами обратимых температурных деформаций Температурные деформации, связанные с явлениями возврата, рекристаллизации, ползучестью материала под действием собственного веса, с выделением фаз, нерастворимых при последующем нагреве могут служить примерами необратимых температурных деформаций.

Физическими источниками внутренних напряжений являются дислокационные образования, возникающие как результат предшествующих нагреву пластических деформаций материалов или как следствие нескомпенсированности деформаций вблизи межфазных границ, разделяющих фазы с разными удельными объемами. Температурные воздействия на кристаллические материалы активизирует элементарные процессы возврата - аннигиляцию дислокаций разного знака, выход дислокаций на свободные поверхности, переползание дислокаций из плоскостей скольжения с образованием субграниц. Суммарным эффектом развития этих процессов является снижение уровня внутренних напряжений. На нем основана практика применения термообработок для материалов, подвергавшихся низкотемпературным пластическим деформациям.

В дилатометрических исследованиях очевидным признаком развития неупругих релаксационных процессов возврата в деформированных материалах является раскрытие петли дилатометрического гистерезиса, т.е. несовпадение температурных зависимостей деформаций при нагреве И охлаждении. Форма петли дилатометрического гистерезиса и величина площади, ею ограниченная, могут служить мерой неупругости материала, обусловленной необратимыми количественной изменениями его структуры. Разность ординат между ветвями нагрева и охлаждения при любой температуре петли дилатометрического гистерезиса численно равна величине пластической деформации полученной образцом в результате протекания процессов возврата. Действительно, дилатометрические кривые на участках нагрева и охлаждения для полностью отожженного материала без фазовых превращений полностью совпадают, что свидетельствует о полной обратимости температурных деформаций образцов в отожженном состоянии. Внутреннюю энергию материала (Е), имеющего определенную технологическую наследственность, при любой заданной температуре Т можно представить как сумму двух слагаемых, одно из которых соответствует запасу его тепловой энергии, а другое запасу упругой энергии его средних внутренних напряжений (1):

$$E(T) = \int_{T_{a}}^{T} C_{p} dT + \frac{\sigma_{i}(T)^{2}}{2E(T)}$$
(1)

где: С<sub>р</sub>- удельная теплоемкость материала при постоянном давлении;  $\sigma_i$ - среднее значение внутренних напряжений; E(T) – нормальный модуль упругости материала при температуре T°C. Внутренняя энергия полностью отожженного материала, когда внутренние напряжения полностью сняты, выразится только первым членом формулы (1). На рис.2 показана петля дилатометрического гистерезиса для деформированной дуплексной стали 2205MFA при нагреве образца до T = 935°C с последующим охлаждением. Из графика видно, что мы можем перевести исследуемый материал в состояние, соответствующее точке с абсциссой T на нижней ветви дилатометрии ческой петли по двум различным траектория: 1) нагреванием материала в отожженном состоянии до температуры T; 2) нагреванием материала в исходном деформированном состоянии до температуры T с последующим его сжатием на деформацию, равную разности деформаций, соответствующих температуре T, на ветвях нагрева и охлаждения дилатометрической кривой. Работа пластической деформации (A) при использовании второй траектории равна:

$$A = \frac{1}{2}\sigma_i \cdot (\varepsilon_h - \varepsilon_c) \tag{2}$$

где: є<sub>h</sub> – деформация материала на ветви нагрева; є<sub>c</sub> – деформация материала на ветви охлаждения. При температуре Т разность внутренних энергий материала на ветвях нагрева и охлаждения дилатометрической кривой является тем источником, за счет

которого происходит в действительности работа пластической деформации. Отсюда непосредственно следует равенство:

$$E_h - E_c = A = \frac{\sigma_i(T)^2}{2E(T)} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_i(T) \cdot (\varepsilon_h - \varepsilon_c)$$
(3)

В результате небольших упрощений формулы (3) получаем выражение для оценки внутренних напряжений по данным дилатометрических измерений в виде;

$$\sigma_i = E(T) \cdot (\varepsilon_h - \varepsilon_c) \tag{4}$$

Значения деформаций в формуле (4) берутся для той же температуры Т, что и модуль упругости. Для определения температурной зависимости модуля упругости мы воспользовались данными дилатометрических измерений и температурной зависимостью скорости звука V. Согласно [6] скорость звука в направлении оси образца можно выразить формулой;

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{5}$$

где: р - плотность исследуемого материала.

После подстановки в нее температурных зависимостей скорости звука и плотности, из нее моно получить формулу для расчета температурной зависимости модуля упругости: в виде;

$$E(T) = \frac{V(T)^2 \rho_{T_o}}{(1+3\varepsilon_c)}$$
(6)

где: є<sub>і</sub> – температурная деформация при Т°С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

Экспериментальная часть работы была выполнена на высокоскоростном дилатометре типа DL-1500HR, на котором были сняты дилатометрические кривые образцов дуплексной стали 2205MFA в виде параллелепипедов с размерами 2,5×2,5×6. Образцы нагревали со мкоромтью 0,5 °C/сек. до температцуры 935 °C. Согласно Фелтаму [7] температурную зависимость модуля упругости можно записать в виде:

$$E(T) = E_o \cdot \left(1 - a \frac{T}{T_m}\right) \tag{7}$$

где: Е<sub>о</sub>-модуль упругости при T= 293°C, T<sub>m</sub> - температура плавления материала, а константа материала для исследуемой для многих материалов равна 0,2. Однако для исследуемой стали с помощью этой константы не удалось описать температурную зависимость нормального модуля. Более того зависиость вида (7) удается сохранить, если положить эту константу в интервале температур: 20 °C <T<270 °C - равной 0,25, а в интервале 300 °C <T<600 °C 0 - 0,6. Расчетная температурная зависимость нормального модуля, полученная с помощью экспериметальх данных по измерению скорости звука, показана на рис.1. На рис.2 представлена дилатометрическпя кривая для исследуемой стали в координатах «є-Т». Ее нижняя ветвь соответствует стадии охлаждения отожженой стали. Отжиг стали был достигнут в результате ее выдержки при T=935°C в течение получаса. Из рисунка видно, что зависимость  $\varepsilon = f(T)$  для стали в отожженом состоянии остается практически линейной при остывании до комнатной температуры. На стадии нагрева до температуры 935°С эта зависимость носит трехстадийный характер. До температуры 627,3°С она линейна с тем же коэффициентом наклона, что и та же зависимость на стадии охлаждения. Затем она остается линейной до температуры 921,2 °C, но с меньшим коэффициентом наклона. В интервале температур 921,2-935°C она приобретает характер параболической кривой.



Рис.1. Температурная зависимость нормального модуля для стали 2205MFA. Отношение температур Т/Т<sub>m</sub> взято для градусов °C.



Рис.2. Дилатометрическая кривая стали 2205MFA после нагрева до T=935 °C, получасовой выдержки при этой температуре с последующим охлаждением.

Рис.2 был использован для построения температурной зависимости дилатометрических остаточных деформаций, которую можно видеть на рис.3.



Рис.3 Температурная зависимость остаточных деформаций стали 2205MFA по данным дилатометрического эксперимента.

Характер дилатометрической кривой дает основания рассматривать остаточные деформации как деформации сжатия и, следовательно, поле внутренних напряжений, сформированное в стали предшествующими технологическими обработками является сжимающим. Не монотонный характер представленной кривой по-видимому отражает погрешности измерения деформаций при снятии дилатометрической кривой. Относительная погрешность измерения деформаций не превышала 2,7 %.С учетом этих обстоятельств температурой нагрева, начиная с которой в образцах накапливаются пластические деформации, следует считать 580 °C. Подставив формулу (7) в (4) получаем формулу для определения остаточных напряжений в виде:

$$\sigma_i = E_o \cdot \left( 1 - a \cdot \frac{T}{T_m} \right) \cdot (\varepsilon_h - \varepsilon_c)$$
(8)

Результаты расчета по формуле (8) с использованием данных дилатометрических экспериментов представлены на рис.4.



Рис. 4. Температурная зависимость остаточного напряжения.

Приведенный график отражает кинетику полного снятия внутренних напряжений в исследуемой стали при заданнном температурном режиме. Можно видеть, что представленную кривую условно можно разбить на три стадии, отличающиеся скоростями падения внутренних напряжений, границы которых те же, что и на рис.3. Максимальная скорость при этом достигается при выдержке при максимальной температуре разогрева, при которой они могут быть полностью сняты. Вопрос о величине их снятия при выдержках при других температурно-временных режимах нами пока не изучен, но в рамках развитого подхода он легко разрешается эксперименталтьно. Необходимо отметить, что оценки внутренних напряжений, полученные на основе сделанных предположений нуждаютмя в проверке с использованием других методов.

#### выводы:

- 1. Разработан способ оценки внутренних напряжений и кинетики их снятия в результате отжигов по данным дилатометрических измерений.
- 2. На основе изложенных представлений изучена кинетика снятия внутренних напряжений в дуплексной стали 2205MFA, пороговые температуры стадийности этого процесса и найден режим полного снятия внутренних напряжений в исследуемой стали при заданном температурно-временном режиме дилатометрического эксперимента.
- 3. Установлено, что ход дилатометрической кривой полностью отожженого материала при повторении того же температурно-временного режима полностью воспроизводится.

Работа выполнена при финансовой поддержке:

Грант президента РФ: НШ-878.2012.8; Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-08-00092а и 11-08-00587а ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безухов Н.И. Основы теории упругостия. Пластичности и ползучести М.:Высшая школа. 1968, 512 с.

2. Давиденков Н.Н. Остаточные напряжения. Киев.:Наукова думка.1 981. Избранные труды. Т. 2. С. 319-359.

3. Самойлов А.И., Кривко А.И., Рощина И.Н. Определение остаточных напряжений. Методы испытания. Контроля и исследования машиностроительных материалов. Т.1 Физические методы исследования металлов. М.:Машиностроение. 1971, С. 406-442.

4. Николаев Г.А., Фридляндер И.Н., Арбузов Ю.П. Свариваемые алюминиевые сплавы М.:Металлургия.1990.296. с.

5. Винокуров В.А., Григорьянц А.Г. Теория сварочных деформаций и напряжений. М.: Машиностроение. 1984. 279 с.

6. Шульце.Г. Металлофизика. М.:Мир.1971.503 с.

7. Фелтам П. Деформация и прочность материалов. М.:Металлургия, 1968, 119 с.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИКЕЛИДА ТИТАНА

# И.И. Новиков, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин, А.Г. Кольцов, М.М. Ляховицкий, Н.А. Минина, А.И. Чернов, Н.Л. Соболь

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, Россия

#### pokrasin@gmail.ru

Эффект памяти формы металлических сплавов, основанный на термоупругом мартенситном превращении, был обнаружен достаточно давно, однако, широкое применение нашел после создания сплавов на основе титана и никеля. Доступность этих материалов для создания сплавов с сильно выраженным эффектом памяти привело к возможности их использования в различных отраслях промышленности и медицины. Одним из самых широко используемых сплавов, обладающих эффектом памяти формы, является никелид титана. В частности, этот сплав используется в устройствах противопожарной защиты, для герметизации стыков летательных аппаратов, подводных лодок и для предотвращения утечки радиации на атомных электростанциях, а также в космической промышленности для создания «самораскрывающихся» компактных антенн. Применение этих сплавов в медицине связано в первую очередь со стоматологией и сосудистой хирургией. Исследованию свойств сплавов на основе никеля и титана посвящено достаточно много теоретических и экспериментальных работ, однако все они проводились в узком температурном диапазоне и в основном были посвящены изучению механических свойств. Поэтому представляет интерес исследование акустических свойств никелида титана в широком температурном диапазоне, что позволяет построить температурные зависимости этих свойств и рассчитанных на их основе значений упругих констант, в частности, модуля Юнга.

#### Материалы и методики измерений.

Первоначально было проведено экспериментальное исследование скорости и коэффициента затухания ультразвука в никелиде титана (нитинол) с содержанием никеля 50 ат. % (55 масс. %) и титана 50 ат. % (45 масс. %). Для этих сплавов существует концентрационная область, в которой эффект памяти формы сохраняется. Эта область составляет 49,5–57 ат. % никеля. На рис. 1 приведена часть диаграммы этой системы [1], которая совпадает с приведенной в [2] полной фазовой диаграммой системы никель-титан. Как видно из рис. 1, в этой области наблюдается ряд фазовых превращений. В работе также приведены результаты экспериментального исследования образцов никелида титана другого состава, попадающего в эту концентрационную область.

Измерение скорости и коэффициента затухания ультразвука проводились на проволочных образцах в частотном диапазоне 300–320 кГц. Подробное описание экспериментальной методики и установки приведено в [3, 4].

Экспериментальная установка включает в себя измерительную ячейку, вакуумную систему, инфракрасную отражательную печь фирмы ULVAC с программатором HRC-500, позволяющим производить нагрев образцов по заданной программе в широком диапазоне скоростей нагрева и поддерживать температуру на заданном уровне. При комнатной температуре эхо-импульсным методом [5] на проволочных образцах определялось значение скорости и коэффициента затухания ультразвука в качестве реперного значения для построения температурной зависимости. Полученные значения скорости звука представляют собой скорость ультразвука продольной волны, удовлетворяющую условию:  $\lambda >> d$ , где  $\lambda$  – длина звуковой волны, d – диаметр стержня. Скорость звука в бесконечной среде может на 15–20 % отличаться от полученных результатов для проволочных образцов [6].



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы титан-никель [1].

При расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука использовались результаты предварительных исследований на высокоскоростном термическом дилатометре DL-1500-RH в том же температурном диапазоне при такой же скорости изменения температуры. Полученные в результате этих исследований опытные данные позволили рассчитать температурную зависимость плотности никелида титана, при этом его плотность при комнатной температуре определялась методом гидростатического взвешивания.

Полученные опытные данные о скорости ультразвука, коэффициента затухания и относительного температурного расширения представлены на рис. 2.



Рис. 2. Экспериментальные данные о скорости звука (а), коэффициенте затухания (б) и относительном температурном расширении (в) в никелиде титана.

Особенности в поведении исследованных свойств при низких температурах связана с происходящими, согласно [1], в сплаве фазовыми превращениями. Аномалия в их поведении (особенно, относительного термического расширения) в области 400–600 <sup>0</sup>C связана с происходящими в никелиде титана мартенситными превращениями [7]. Отметим, что в работах [1, 7] говорится о возрастании упругих свойств, а значит и модуля Юнга, с ростом температуры. Скорость звука связана достаточно простым соотношением с плотностью и модулем Юнга [6]  $c = (E/\rho)^{1/2}$ , где c – скорость звука, E – модуль Юнга,  $\rho$  – плотность. Это объясняет рост значений скорости звука с повышением температуры. На рис. 3 представлены опытные значения скорости и

коэффициента затухания ультразвука и рассчитанных на их основе значений модуля Юнга при нагревании до 1000 <sup>0</sup>С.



Рис. 3. Температурные зависимости скорости звука (а), коэффициента затухания (б) и модуля Юнга (в).

Резкий рост значений коэффициента затухания в области 900 <sup>0</sup>C связан с происходящим при 883 <sup>0</sup>C фазовым превращением в титане. Следует отметить, что расчетное значение модуля Юнга по данным о скорости звука и плотности никелида титана при комнатной температуре практически совпадает с величиной 63 ГПа, полученной методом индентирования в [8]. По опытным данным методом наименьших квадратов рассчитаны аппроксимирующие уравнения в виде Y = a + bexp(-dt), где Y -свойство, t – температура в <sup>0</sup>C. В таблице 1 приведены коэффициенты этого уравнения. Таблица 1

Коэффициенты инпрокенттрующего уравнення					
Свойство	а	b	d		
Скорость звука с, м/с	3737,73	- 532,31	0,0067		
Модуль Юнга Е, ГПа	87,5	-26,68	0,0059		

Коэффициенты аппроксимирующего уравнения

Анализ полученных опытных данных позволил предположить, что в исследованном сплаве происходят фазовые превращения, влияющие на его свойства.

В связи с чем было проведено дополнительное экспериментальное исследование акустических свойств и теплового расширения никелида титана состава 56,6 масс. % Ni и 43,4 масс. % Ti.

Исследования проводились в трех температурных диапазонах: нагрев от комнатной температуры до 240 °C с последующим охлаждением, до 650 °C и до 1040 °C. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты исследованных свойств никелида титана в температурном диапазоне до 240 °C, а на рис. 5 – до 650 и 1040 °C, соответственно. Измерения проводились на двух образцах – один для измерения относительного температурного расширения, второй – для исследования скорости и коэффициента затухания ультразвука.



Рис. 4. Температурные зависимости скорости (а), коэффициента затухания ультразвука (б), относительного температурного расширения (в), полученные в процессе нагревания до 240 °C и последующего охлаждения образцов из никелида титана (• – нагрев, • – охлаждение).

Из рис. 4 видно, что при нагреве образца относительное температурное расширение носит практически линейный характер. Однако при охлаждении отмечается заметная аномалия в поведении, связанная, согласно [1], с происходящим в исследованном

сплаве фазовым превращением. Значения скорости, коэффициента затухания и относительного температурного расширения при нагреве образца и его охлаждении от температуры 240 <sup>0</sup>C совпадают с полученными при комнатной температуре. Это показывает, что исследованный сплав восстанавливает свои свойства.

Опытные данные об исследованных свойствах до температуры 650  $^{\circ}$ C, представленные на рис. 5, подтвердили, что при температуре ~ 400–600  $^{\circ}$ C в никелиде титана происходит фазовое превращение [1], после которого при охлаждении образца до комнатной температуры значение скорости ультразвука возрастает на ~ 10 %, относительное температурное расширении – на 0,3 % по сравнению с исходным образцом (рис. 5). В исследованном сплаве происходит стабилизация определенной кристаллической структуры, что подтверждают и опытные данные, полученные при нагреве образцов до температуры 1040  $^{\circ}$ C. Как видно из рис. 5, выявленные ранее аномалии в поведении исследованных свойств не наблюдаются. При температуре ~ 850–950  $^{\circ}$  происходит изменение акустических параметров характерное для чистых металлов [2] и ряда сплавов [3]. При этом скорость звука резко уменьшается, а, следовательно, уменьшается и модуль Юнга.



Рис. 5. Температурные зависимости скорости (а), коэффициента затухания ультразвука (б), относительного температурного расширения (в), полученные в процессе нагрева до  $650 \, {}^{0}$ С и последующего охлаждения и нагрева до  $1040 \, {}^{0}$ С образцов из никелида титана.

Полученные опытные данные позволили рассчитать аппроксимирующие уравнения в виде  $Y = a + bt + ct^2$  (коэффициенты которого представлены в таблицах 2 и 3).

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения при нагреве до 240 °С.

Свойство	а	b	С
Скорость звука с, м/с	3661,86	-614,44	106,166
Модуль Юнга Е, ГПа	84,03	-25,62	111,88
Относительное температурное	-0,0522	0,00272	-4,19 <sup>.</sup> 10 <sup>-6</sup>
расширение $\Delta L/L_0$ , %			
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	6308,37	-0,326	4,66.10-4

Таблица 3. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения при нагреве до 1040 <sup>о</sup>С (аппроксимация до 650 <sup>о</sup>С).

Свойство	a	b	С
Скорость звука с, м/с	3808,037	-581,606	165,2
Модуль Юнга Е, ГПа	91,29	-25,886	175,54
Относительное температурное	-0,0302	0,00161	-3,384·10 <sup>-6</sup>
расширение $\Delta L/L_0$ , %			
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	6301,2	-0,029	$1,2.10^{-5}$

Выводы

Проведено экспериментальное исследование акустических свойств никелида титана разного состава в широком диапазоне температур. Получены аппроксимирующие уравнения для температурных зависимостей опытных данных о скорости звука, относительного температурного расширения и рассчитанных на их основе значений плотности и модуля Юнга. Определена температурная область (до 400 <sup>0</sup>C), в которой исследованный сплав сохраняет свои упругие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 12-08-00221а и 12-08-00732а).

#### Литература

1. В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 3. Кн. 1. Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. 871 с.

3. Ляховицкий М.М., Минина Н.А., Ермишкин В.А., Рощупкин В.В., Покрасин М.А. Исследование кинетики структурных эволюций и фазового перехода в титановом сплаве ВТ20 акустическими и дилатометрическим методами. Физика и химия обработки материалов. 2009. № 4. С. 75–79.

4. М.М. Ляховицкий, В.В. Рощупкин, Н.А. Минина, М.А. Покрасин, Н.Л. Соболь. Исследование структурных превращений в титановом сплаве. Физика и химия обработки материалов. 2010. № 4. С. 90–94.

5. Колесников А.Е. Ультразвуковые измерения. М.: Изд-во стандартов, 1970. 238 с.

6. Физическая энциклопедия. М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1994. Т.4. 706 с.

7. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др. Сплавы с эффектом памяти формы/ Под ред. Фунекубо Х. Пер. с японского. М.: Металлургия, 1990. 224 с.

8. В.Н. Олесова, М.Р. Филонов, Е.В. Силаев и др. Трибологические свойства стоматологических сплавов. Стоматология. 2008. №2.