УДК 53.08:536.2-536.6

THERMOMETRIC METHODS AND DEVICES FOR MEASURING THE THERMAL CHARACTERICTICS OF FOOD PRODUCTS

O. Mazurenko, D. Kolomiets, V. Lutsenko, O. Mazurenko
National University of Food Technologies

Key words:
Food products
Properties
Thermophysical characteristics
Methods of measurement
Thermometric devices

Article history:
Received 08.01.2019
Received in revised form 25.01.2019
Accepted 11.02.2019

Corresponding author:
O. Mazurenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

Most of the raw materials and finished food products are thermolabile materials. Therefore, for the development of new energy-saving processes and equipment for the thermal processing of such materials, information about the effective values of their thermophysical characteristics is needed, obtained in conditions that are as close as possible to the production. In such circumstances, an analysis of existing methods and devices for determining the thermophysical characteristics for their suitability for the study of the characteristics of thermolabious materials with minimal errors is an actual scientific task.

It is shown that the most suitable for obtaining data concerning the effective values of the thermophysical characteristics of thermolabious materials are the thermometric methods and devices of complex characterization of characteristics, that is, methods and devices that allow to determine the thermal conductivity and heat capacity of a material simultaneously from one experiment.

The results of analysis of methods of determination of metrological characteristics of TPC devices are presented, from which it follows that the most frequent characteristics of these devices are calculated based on the results of experiments with working standards.It is noted that such a way to determine the characteristics of the device has a number of shortcomings, the main of which is the difference in contact resistance system “device-sample of test material” and the system “device-sample of working prototype.” This difference increases the error in determining the ballast resistance of the device and, consequently, reduces the accuracy of determining the characteristics of materials.

It is established that in order to improve the accuracy of the results of the complex determination of TPC materials, it is necessary to determine all metrological characteristics of the device according to the results of experiments with the test material, but not with the reference. Relatively to TPC-device sample of the research material should be of standard material. Method for simultaneous determination of metrological characteristics of the instrument and thermophysical characteristics of the material by the results of the experiment with the sample of the research material in conditions close to production is developed.

DOI: 10.24263/2225-2924-2019-25-1-15

ТЕПЛОМЕТРИЧНІ СПОСОБИ ТА ПРИЛАДИ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

О.О. Мазуренко, Д.П. Коломієць, В.В. Луценко, О.Г. Мазуренко
Національний університет харчових технологій

Більшість сировини і готових продуктів харчової промисловості є термолабільними матеріалами. Тому для розробки нових енергозберігаючих процесів і обладнання термічної обробки таких матеріалів необхідна інформація про ефективні значення їх теплофізичних характеристик, причому одержана в умовах, максимально наближених до виробничих. За таких обставин аналіз існуючих способів і приладів визначення теплофізичних характеристик на предмет їх придатності для дослідження характеристик термолабільних матеріалів з мінімальними похибками є актуальним науковим завданням.

Показано, що найбільш придатними для одержання даних про ефективні значення теплофізичних характеристик термолабільних матеріалів є теплометричні способи та прилади комплексного визначення характеристик, тобто способи та прилади, які дають змогу визначати теплопровідність і теплоємність матеріалу одночасно з одного досліду.

Наведені результати аналізу способів визначення метрологічних характеристик ТФХ-приладів, з яких випливає, що найбільш часто характеристики цих приладів розраховують за результатами дослідів з робочими еталонами. При цьому зазначено, що такий спосіб визначення характеристик приладу має ряд недоліків, основним серед яких є відмінність контактних опорів системи «прилад-зразок дослідного матеріалу» і системи «прилад-зразок робочого еталону». Ця відмінність збільшує похибку при визначенні баластних опорів приладу і, як наслідок, зменшує точність визначення характеристик матеріалів.

Встановлено, що для підвищення точності результатів комплексного визначення ТФХ матеріалів необхідно всі метрологічні характеристики приладу визначати за результатами експериментів з дослідним матеріалом, а не з еталонним. Тобто відносно ТФХ-приладу зразок дослідного матеріалу одночасно має бути еталонним матеріалом. Розроблено спосіб одночасного визначення метрологічних характеристик приладу і теплофізичних характеристик матеріалу за результатами експерименту зі зразком дослідного матеріалу в умовах наближених до виробничих.

Ключові слова: *харчові продукти, властивості, теплофізичні характеристики, способи вимірювання, теплометричні прилади.*

Постановка проблеми. Життєдіяльність людини відбувається в часі та просторі і пов’язана зі споживанням їжі та взаємодією з навколишнім середовищем. Харчування людини — один з найважливіших чинників, які впливають

на її здоров'я. Що стосується довкілля і тіл, які оточують людину, то їхня взаємодія проявляється через фізичні явища і супроводжується перетворенням енергії, що є найважливішим проявом існування матеріального світу [1].

Основні поживні речовини їжі — це білки, жири, вуглеводи, мінеральні речовини, вітаміни і вода. Останнім часом встановлено факт існування невідомих раніше факторів їжі, так званих мінорних нехарчових біологічно активних компонентів (біофлавоноїдів, індолів, фітостеролів, ізотіоціанатів тощо), які покращують якість життя і знижують ризик розвитку багатьох захворювань. Основним джерелом таких речовин є рослинна їжа — культивовані та дикі рослини [2; 3].

Бурхливий розвиток технічного прогресу сьогодення, що супроводжується появою великої кількості нових видів матеріалів, розробкою та впровадженням енергозберігаючих технологій виробництва різних видів продукції, викликав особливу потребу в інформації про перебіг теплових процесів як у вихідних матеріалах (сировині), так і в готових продуктах при їх зберіганні. Але найбільшої інформаційної уваги потребують безпосередньо технологічні процеси перетворення сировини в готові вироби.

Зважаючи на те, що теплові властивості надзвичайно різноманітних за асортиментом харчових продуктів і напоїв істотно залежать від хімічного складу, структури, агрегатного стану, умов існування й температури, то практично неможливо раз і назавжди визначити та скласти таблиці цих властивостей, як це зроблено, наприклад, для газів, рідин, металів тощо [4—7]. Оскільки дані про компонентний склад (у масових частках) багатьох продуктів і напоїв легкодоступні із літературних джерел, наприклад [8; 9], то, у поєднанні з температурними залежностями, теплові властивості цих речовин можна з певним наближенням передбачити математичними розрахунками за прийнятими моделями [10].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Основною моделлю переміщення теплової енергії у будь-яких матеріалах є перенесення її шляхом теплопровідності [11; 12], якою є здатність речовини кінетичну енергію атомів і молекул більш нагрітих ділянок тіла передавати атомам і молекулам у тих ділянках тіла, де температура нижча. Будь-яка інша більш складна модель теплообміну суттєво ускладнює і без того громіздкі формули розрахунку тривалості процесів термічної обробки та кінцевої температури продукту.

Особливості перебігу теплообмінних процесів у речовинах оцінюють за зміною їх теплофізичних властивостей, переважно, теплопровідності λ, температуропровідності a, масової c_x або об'ємної $(c\rho)_x$ теплоємності. Оскільки вони входять як коефіцієнти в усі рівняння аналітичної теорії теплопровідності [11—13], то їх вважають найважливішими і відносять до так званих основних теплофізичних характеристик (далі ТФХ). Кількісні розрахунки теплових і температурних полів реальних тіл можливі тільки тоді, коли відомі конкретні значення теплоємності, теплопровідності і температуропровідності матеріалу цих тіл. Для їх визначення використовують різні способи: аналітичні, аналітично-експериментальні або експериментальні з використанням спеціальних приладів і методик [13—16].

У загальному випадку теплофізичні властивості тіл можуть залежати від температури, тиску й особливостей термодинамічної процесу. Сучасна фізика не має універсальних теоретичних моделей, які б давали змогу розраховувати теплофізичні властивості реальних речовин і матеріалів. Тому основним джерелом інформації про них є спеціально організовувані теплофізичні вимірювання [1], точність яких залежить як від об'єкта дослідження, так і правильно обраного методу визначення ТФХ.

Теплофізичні властивості певного харчового матеріалу залежать передусім від його агрегатного стану, а тому доцільно розподілити всі харчові матеріали на тверді, рідкі та газоподібні тіла. У більшості випадків сировина, матеріали та продукти харчової промисловості являють собою природні, зазвичай гетерогенні, системи [17] — тверді тіла різноманітної структури і рідкі розчини різної концентрації, в яких можуть знаходитися і газові включення. В широкому сенсі — це суміші [18] газоподібних, рідких, твердих тіл і їх композицій, а також тверді пористі (зернисті) системи з газовими і рідкими включеннями. Крім кристалів типу цукру і солі, харчові матеріали мають колоїдну капілярно-пористу будову. Для таких матеріалів, як борошно, зерно, цукровий пісок і їм подібних, характерна дисперсна структура.

Відомо, що значна більшість досліджуваних речовин, особливо харчових продуктів, містять вологу. Тому в процесі термічної обробки таких речовин має місце не тільки перенесення теплоти, а й одночасне перенесення маси (вологи). Безпосередньо процеси перенесення можуть бути реалізовані різними шляхами: теплопровідністю, дифузією, термовологопровідністю, конвекцією тощо. При цьому волога у продукті може переміщуватися у рідкому або газоподібному стані, у чистому виді або як розчин [18—21].

Труднощі експериментального визначення теплофізичних характеристик таких об'єктів обумовлює велике значення аналітичних методів розрахунку коефіцієнтів залежно від складу, структури і параметрів стану системи. При цьому великого значення набуває обгрунтований вибір моделей структури об'єктів і фізичних уявлень, що лежать в основі вибраних методів вимірювань. Так, наприклад, залежно від методу та швидкості нагріву (охолодження) об'єкта може змінюватися його структура, а для вологих матеріалів велике значення може мати взаємовплив процесів перенесення тепла (енергії) і маси (вологи) особливо при наявності фазових перетворень. Тож визначення й оцінку значень теплофізичних характеристик матеріалів слід пов'язувати з іншими властивостями і характеристиками, а також з методами їх обробки в різних технологічних процесах.

Для дисперсних матеріалів розбіжності в значеннях теплофізичних характеристик, отриманих різними методами і різними авторами, найбільш помітні, тому що неможливо навіть двічі повністю змоделювати одну і ту ж структуру (за щільністю, розташуванням часток, розмірами капілярів і характеру діючих молекулярних сил). Тому ці матеріали можуть характеризуватися тільки ефективними значеннями теплофізичних характеристик [13; 14].

Універсальні методи, що застосовуються при дослідженні твердих і рідких харчових матеріалів дають змогу визначити всі характеристики з одного нетривалого досліду, але і вони далекі від динамічної моделі. При використанні

отриманих значень ТФХ для розрахунку виробничих процесів і установок можливі великі похибки, тому що умови проведення експериментів часто суттєво відрізняються від реальних технологічних умов.

Одним із шляхів підвищення точності розрахунків технологічних показників є використання ефективних ТФХ продуктів, що визначені:

- по-перше — для умов, максимально наближених до виробничих;
- по-друге — з урахуванням лабільність матеріалів і комплексно, тобто всі характеристики продукту визначаються одночасно з одного досліду і на одному приладі.

Відмітимо, що всі експериментальні способи визначення ТФХ передбачають вимірювання одночасно також температури зразка дослідного матеріалу. Тому до будови приладів визначення ТФХ матеріалів, зокрема теплометричних, окрім перетворювачів теплового потоку (ПТП), обов'язково входять первинні перетворювачі температури (ПТ), зокрема термоелектричні.

Створенню приладів і розробці способів вимірювання ТФХ матеріалів в Україні сприяли розроблення термоелектричних перетворювачів теплового потоку (1957 р., Інститут технічної теплофізики НАН України) і становлення окремого напряму науки вимірювання фізичних величин — теплометрії [1; 22; 23]. Наявність чутливих і зручних в експлуатації термоелектричних ПТП, які працюють за принципом «допоміжної стінки», обумовила створення на їх базі різноманітних пристроїв і приладів, у тому числі теплометричних приладів визначення ТФХ матеріалів. На сьогодні в Україні створена велика номенклатура багатоелементних термоелектричних ПТП [1], на які в країні діє державний стандарт [25].

Для визначення теплопровідності матеріалів прямим або побічним методом, при стаціонарному чи нестаціонарному транзиті теплоти через зразок дослідного матеріалу, широко використовують так звані λ-прилади [25—28].

Одним із найбільш доцільних і достовірних шляхів отримання інформації щодо кількості теплоти, яка виділяється або поглинається матеріалом у будь-якому фізичному, хімічному або біологічному процесі, є експериментальне дослідження, яке проводять з використанням калориметрів [11; 12; 29; 30].

При визначенні ТФХ термолабільних матеріалів, якими є харчові продукти, краще використовувати теплометричні прилади для комплексного визначення ТФХ матеріалів, які дають можливість визначати одночасно всі характеристики з одного досліду за умов наближених до умов технологічного процесу. Причому тут, на нашу думку, перевагу потрібно віддавати безпосередньо визначенню температуропровідності $a_x = \lambda_x / (c\rho)_x$ й теплової активності $\beta_x = \sqrt{\lambda_x \cdot (c\rho)_x}$ матеріалів.

Однією з основних проблем при використанні будь-якого приладу для вимірювання теплофізичних величин є питання, пов'язані з одержанням достовірних результатів його градуювання, або, інакше кажучи, визначення його метрологічних характеристик (МХ). Адже від якості визначення МХ приладу, які разом з результатами вимірювання сигналів первинних перетворювачів приладу використовуються для розрахунків ТФХ зразків дослідних матеріалів, у кінцевому рахунку залежать похибки вимірювання.

Метою статті є аналіз існуючих теплометричних способів і приладів експериментального визначення ТФХ матеріалів, а також способів визначення МХ цих приладів та обрання найбільш придатних для дослідження ТФХ термолабільних матеріалів харчової промисловості. Кінцевим завданням цього напряму наших досліджень є розробка принципово нового способу визначення МХ ТФХ-приладу і ТФХ термолабільних матеріалів.

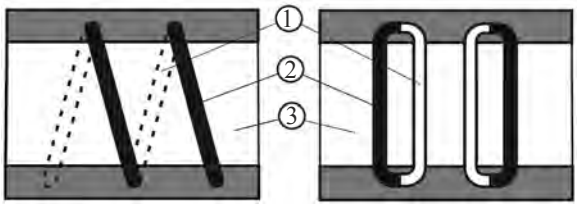


Рис. 1. Спіральний ПТП: 1 — основний термоелектрон; 2 — біметалевий термоелектрон; 3 — електроізолюючий компаунд

Викладення основних результатів дослідження. ПТП, які працюють за принципом «допоміжної стінки», являють собою пластину (диск) за товщині якої розміщена батарея термоелементів (рис. 1) — диференційна плоска спіральна гіпертермопара, виготовлена за гальванічною технологією і залита електроізолюючим компаундом. Кількість спаїв диференційної термопари на 1 cm^2 поверхні такого ПТП може складати від 500 до 3000 одиниць [1].

При проходженні потоку теплоти через такий перетворювач внаслідок різниці температур між його поверхнями батарея термоелектричних елементів генерує термо-ЕРС e_q, величина якої пропорційна густині теплового потоку q. Тут густину теплового потоку розраховують за формулою:

$$q = K_q \cdot e_q \,, \tag{1}$$

де K_q — робочий коефіцієнт (величина зворотна чутливості) ПТП [$W \cdot m^{-2} \cdot mV^{-1}$].

Значення коефіцієнта K_q визначають за спеціальними методиками з використанням стендів градуювання ПТП при радіаційному або кондуктивному підводі теплоти [1; 22; 23].

Залежно від матеріалу, з якого виготовлений перетворювач, і величини термо-ЕРС e_t, яку він генерує, температуру t спаю (королька) ПТ визначають з використанням відповідних таблиць [31], або розраховують за формулою:

$$t = K_t \cdot e_t \,, \tag{2}$$

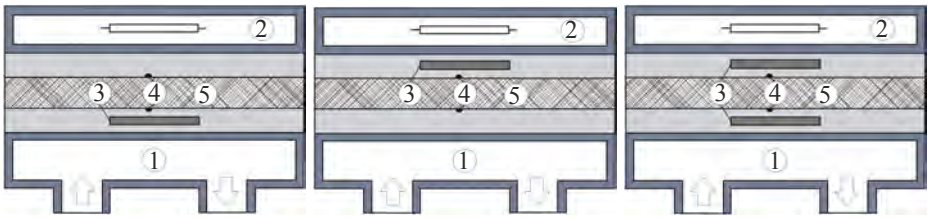
де K_t — робочий коефіцієнт (величина зворотна чутливості) ПТ [$°C \cdot mV^{-1}$].

Значення коефіцієнта K_t знаходять за результатами визначення метрологічних характеристик ПТ. При цьому зазначимо, що на відміну від K_q, значення якого не залежить від q, значення K_t більшості видів термопар є функцією температури, в тому числі навколишнього середовища. Це викликає певні труднощі не тільки при градуюванні ПТ, а й під час повірки їх роботи у ТФХ-приладі. З метою компенсації такого впливу змушені ускладнювати схему вимірювання температури додатковими пристроями, що, однозначно, в

кінцевому результаті, зменшує точність вимірювання як ТФХ матеріалів, так і температури їх віднесення.

З викладеного вище випливає, що робочі коефіцієнти K_q і K_t первинних перетворювачів, по суті, є метрологічними характеристиками будь-якого теплометричного ТФХ-приладу. Тому перед проведенням дослідів з визначення ТФХ матеріалів обов'язково виконуються заходи з градуювання ПТП і значно рідше — з градуювання ПТ.

Зазначимо, що конструкція, так званих лямбда-приладів визначається не тільки обраним способом визначення λ, а й суттєво залежать від виду, стану, форми та фізичних особливостей дослідного матеріалу. Принципово всі ці прилади мають вимірювальну комірку, оснащену блоком організації теплового режиму та вимірювальними пристроями теплового потоку й температури.



a b c

Рис. 2. Асиметрична (a і b) і симетрична (c) схеми компоновки стандартних теплометричних приладів для визначення теплопровідності одного зразка дослідного матеріалу

Вимірювальна комірка перших моделей теплометричних лямбда-приладів (рис. 2a, b) для визначення теплопровідності плоских зразків матеріалів у стаціонарному тепловому режимі, має один ПТП 3, яких розміщений на робочій поверхні проточного теплообмінника 1 та два термоелектричних ПТ 4, чутлива частина (корольок) одного з яких розташована на робочої поверхні проточного теплообмінника 1, а другого — на робочій поверхні електричного нагрівача 2. ПТ вимірюють температуру t_1 і t_2 на робочих поверхнях зразка 5, який розташовують між нагрівачем і теплообмінником [27].

Для створення потоку теплоти густиною q крізь зразок різницю температур Δt між його робочими поверхнями підтримують на рівні 5...10 К. При вимірюванні різниці температур — ($\Delta t = t_1 - t_2$) або визначенні температури віднесення λ_x матеріалу (в цьому разі середньої — $\bar{t} = (t_1 + t_2)/2$) ПТ вмикають, відповідно, «зустрічно» або «узгоджено» за напрямом генерованих термо-ЕРС.

Теплопровідність λ_x зразка матеріалу товщиною h розраховують за результатами вимірювання різниці температур Δt між робочими поверхнями і сигналу e_q ПТП на одній з робочих поверхонь (або на двох поверхнях — $e_q = e_{q1} = e_{q2}$ — рис. 2c) зразка за формулою:

$$\lambda_x = h \cdot \left(\frac{\Delta t}{K_q \cdot e_q} - R_b \right)^{-1} = h \cdot \left(\frac{\Delta t}{q} - R_b \right)^{-1}, \qquad (3)$$

де R_b — додатковий (баластний) термічний опір приладу, величину якого визначають при градуюванні приладу.

Тут відмітимо, що згідно зі стандартом України саме такий прилад, а також ще п'ять його модифікацій обрано для визначення теплопровідності зокрема будівельних матеріалів [32].

Звернемо увагу, що у вимірювальних комірках деяких із стандартних вітчизняних λ-приладів замість одного ПТП, якого в принципі достатньо для визначення теплопровідності дослідного матеріалу в стаціонарному тепловому режимі, встановлюють два ПТП (рис. 2с). Пояснюється це тим, що використання двох ПТП покращує контроль за підтриманням стаціонарного теплового режиму, що сприяє підвищенню точності визначення λ_x матеріалів.

Подібне має місце і в закордонних приладах визначення теплопровідності матеріалів. Так, незважаючи на доволі досконалі в технічному відношенні системи організації і підтримки стаціонарного теплового режиму, у вимірювальних комірка λ-приладів серії HFV 436 LAMBDA фірми «NETZSCH» (Німеччина) [28] та приладів FOX фірми «LaserComp, Inc», США [33] також розмішено по два ПТП. Використання двох ПТП тут також аргументується бажанням покращити контроль за дотриманням стаціонарного теплового режиму в дослідному зразку.

Для вимірювання малих теплових ефектів у невеликих об'ємах різноманітних матеріалів використовують мікрокалориметри, які, крім усього іншого, даю змогу ть проводити вимірювання у широкому інтервалі температур [29].

Для визначення масової або об'ємної теплоємності матеріалів традиційно частіше використовують різноманітні за будовою кондуктивні мікрокалориметри. При цьому для вимірювання кількості теплоти Q_m, підведеної (відведеної) від приладу зі зразком матеріалу масою m_x (об'ємом V_x), яка викликає зміну середньої температури зразка на величину Δt, у цих приладах використовують батареї термопарних елементів. Вимірювальна комірка мікрокалориметрів, де розташовують зразок дослідного матеріалу, являє собою теплометричну оболонку циліндричної форми або плоский ПТП.

За результатами вимірювань розраховують масову c_x та об'ємну $(c\rho)_x$ теплоємності матеріалу за формулами:

$$c_x = (Q_m - Q_b) / (m_x \cdot \Delta t), \tag{4}$$

$$(c\rho)_x = (Q_m - Q_b) / (V_x \cdot \Delta t). \tag{5}$$

де Q_b — кількість теплоти, що витрачається на зміну температури приладу на величину Δt. Її значення визначають при калібруванні ТФХ-приладу.

Останнім часом для визначення теплоємності набули поширення методи теплового аналізу при лінійному та покроковому скануванні теплоємності за температурою зразка матеріалу [11; 12; 30]. Вони відображені у стандарті України [34], який у повній мірі відповідає стандарту Німеччини [35], а також у стандартах США [36] та Японії [37].

Однією з основних складових приладу визначення теплоємності методом сканування є тепловий блок, у якому розмішують дослідні зразки та який забезпечує потрібні тепловий і температурний режими дослідження (рис. 3).

У загальному випадку тепловий блок являє собою порожнистий циліндр 1, виконаний з високотеплопровідного матеріалу, у ніжній частині якого знаходиться теплообмінник 2, оснащений масивною пластиною (далі плита), що виконана також з високотеплопровідного матеріалу і яка призначена для рівномірного розподілення температури. Зверху пластини розміщують вимірювальні комірки, кожна з яких являє собою плоский ПТП 4, що встановлений у чашкоподібний контейнер.

Для створення потрібного теплового режиму визначення характеристик зразка матеріалу і приладу у нижній частині теплообмінника змонтовано електричний нагрівач 8, там же можуть бути канали 9 для проходження енергоносія. Для вимірювання температури плити — вимірювальних комірок у тіло теплообмінника вмонтовано первинний перетворювач температури 3 (термометр опору або термопара). З метою усунення впливу зовнішніх факторів на температурний режим у вимірювальній комірці використовується теплова ізоляція 10.

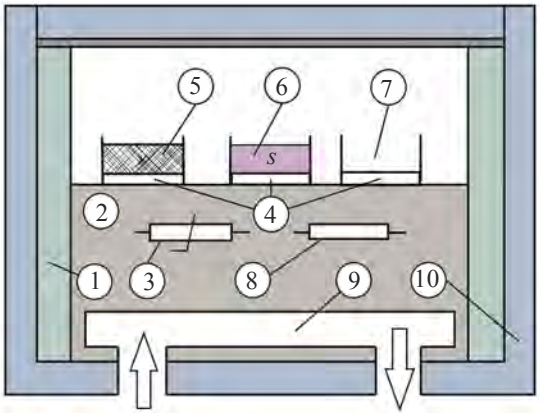


Рис. 3. Прилад для сканування теплоємності за температурою зразка дослідного матеріалу

Кількість вимірювальних комірок визначається методикою дослідження. Так, наявність у приладі трьох і більше вимірювальних комірок дає можливість поєднати між собою досліди з визначення теплоємності матеріалу (кількох матеріалів) і так звані підготовчі досліди з визначення метрологічних характеристик приладу. Для цього в одній з комірок розташовують зразок дослідного матеріалу 5 масою m_x, у другій — зразок еталонного матеріалу 6 масою m_s, а третю комірку 7 — залишають порожньою. Поєднання таких дослідів запобігає неточності відтворення температурного режиму в разі неодночасного визначення метрологічних характеристик приладу та характеристики матеріалу, а отже, дає змогу покращити точність їх визначення.

Матеріал, з якого виготовляються контейнери, їх форма та параметри підбираються відповідно до типу зразка й умов проведення дослідження. Наприклад, з метою запобігання випаровування вологи при визначення теплоємності вологих матеріалів використовують герметичні контейнери.

При визначенні теплоємності, наприклад, методом покрокового сканування, температурний діапазон дослідження розбивають на окремі інтервали (кроки). Рекомендований у нормативному документі [34] крок зміни температури має складати близько 10 К.

Протягом покрокового нагрівання комірок приладу від нижньої межі температурного інтервалу (кроку) — усталеної температури t_i вимірювальних комірок, до верхньої межі кроку — усталеної температури t_{i+1} комірок, вимірюють потоки теплоти Φ, які підводяться до кожної з комірок. Повну теплоту, витрачену на нагрівання кожної комірки у кожному «кроці» температури, тривалість якого складає $\Delta\tau$, визначають інтегруванням кривої зміни теплового потоку Φ_i у часі τ —

$$\Delta Q_i = \int_{\Delta\tau} \Phi_i \cdot d\tau.$$

Масову теплоємність матеріалу c_x у кожному інтервалі («кроці») температури при нагрівання зразка від початкової t_i до t_{i+1}, розраховують за рівнянням:

$$c_x = \left[\frac{\Delta Q_x - \Delta Q_0}{\Delta Q_s - \Delta Q_0} - k_i(t) \right] \cdot \frac{c_s(t) \cdot m_s + [C'_s(t) - C'_0(t)]}{m_x}, \qquad (6)$$

де ΔQ_x, ΔQ_s та ΔQ_0 — кількість теплоти витраченої на нагрівання комірок, відповідно, зі зразком дослідного матеріалу, зі зразком еталонного матеріалу та пустої; $k(t)$ — коефіцієнт, який враховує не ідентичність вимірювальних комірок; c_s — теплоємність еталонного матеріалу; $C'_s(t)$ та $C'_0(t)$ — власна теплоємність комірки, де знаходиться еталонний матеріал та пустої комірки.

Отриманий за рівнянням (4) результат розрахунку c_x відносять до середньої за крок температури комірок:

$$\overline{t} = (t_{(i+1)} + t_i) / 2 .$$

За будовою базовий теплометричний прилад для комплексного дослідження ТФХ плоских зразків термолабільних матеріалів (рис. 4) принципово не відрізняється від приладу, наведеного на рис. 2с. Він складається з двох проточних теплообмінників 1 та 2, на «робочих» поверхнях кожного з яких розташовані термоелектричні ПТП 3 та ПТ 4. Для забезпечення різниці температур на поверхнях зразка дослідного матеріалу 5, а, отже, потоку теплоти, що проходить через зразок товщиною h, у теплообмінник 1 подається енергоносій, температура якого на 3—10 К вища за температуру енергоносія, що подається у теплообмінник 2.

Будова приладу комплексного визначення ТФХ матеріалів має забезпечувати можливість створювати та підтримувати у дослідному зразку продукту різноманітні теплові режими, зокрема, стаціонарний і перехідний режими.

Для дослідження температурних залежностей ТФХ за рахунок зміни температури в одному або у двох теплообмінниках одночасно створюють цикли стаціонарного і перехідного режимів. При цьому ланцюжки теплових режимів можуть бути двох типів — зі зміною і без зміни середнього теплового потоку, який проходить через зразок дослідного продукту.

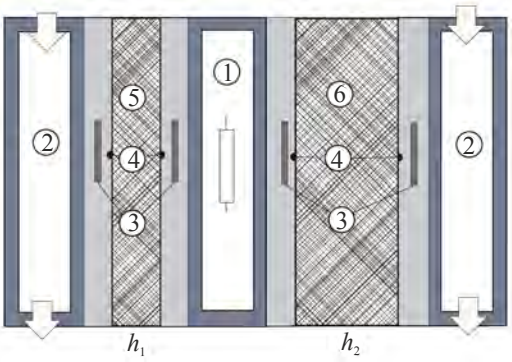


Рис. 4. Двокомірковий прилад для комплексного визначення ТФХ термолабільних матеріалів [А.с. № 813219 (СССР) Б.И., 1981, № 10]

За результатами визначення у *i*-му стаціонарному тепловому режимі густини теплового потоку і температури на «гарячій», $q_1 = K_q \cdot e_{q1}$ і t_{1i}, та «холодній» $q_{2_i} = K_q \cdot e_{q2_i}$ і t_{2i}, поверхнях зразка дослідного матеріалу товщиною h, при $q_i = q_{1i} = q_{2i}$ та $\Delta t_i = t_{1i} - t_{2i}$, теплопровідність матеріалу при температурі $\bar{t}_i = (t_{1i} + t_{2i})/2$ розраховують за рівнянням виду (3).

Об'ємну теплоємність зразка матеріалу, за результатами вимірювання кінетик густини теплового потоку, q_1 і q_2, на поверхнях зразка та зміни його середньої температури $\delta\bar{t} = \bar{t}_{(i+1)} - \bar{t}_i$ за час $\Delta\tau = \tau_{i+1} - \tau_i$ переходу від *i*-го до (*i* + *1*) стаціонарного режиму, розраховують за рівнянням:

$$(c\rho)_x = \frac{1}{h} \cdot \left(\int_{\tau_i}^{\tau_{(i+1)}} \frac{q_1 - q_2}{\delta\bar{t}} \cdot d\tau - P_b \right), \qquad (7)$$

де P_b — додатковий (баластний) ємнісний опір приладу, величину якого визначають при градуюванні приладу.

Зазначимо, що цей спосіб комплексного визначення ТФХ фактично являє собою поєднання розглянутих раніше способів визначення теплопровідності, з використанням λ-приладу та покрокового сканування теплоємності, але не за температурою, а за густиною теплового потоку, який проходить через дослідний зразок.

Визначення середньої температури $\bar{t}$ зразка продукту за час перехідного режиму, до якої потрібно було б відносити розраховану за рівнянням (7) об'ємну теплоємність

$$\bar{t} = (h \cdot \Delta\tau)^{-1} \int_{\tau_i}^{\tau_{(i+1)}} \int_{h} t_{(h,\tau)} dh \cdot d\tau ,$$

являє певні труднощі. Тому, припускаючи, що при зміні температури зразка продукту від $\bar{t}_i$ до $\bar{t}_{(i+1)}$ значення $(c\rho)_x$ змінюється лінійно, результат розрахунку за рівнянням (7) відносять до температури розрахованої так:

$\overline{t} = (\overline{t}_{(i+1)} + \overline{t}_i)/2$. У свою чергу, це приводить до прийняття певних припущень при розрахунку температуропровідності і теплової активності дослідного продукту, а також температури віднесення цих характеристик. Цим може бути пояснена різниця у похибках визначення λ_x продуктів у стаціонарному режимі, які, зазвичай, не перебільшують ±3%, та похибок визначення $(c\rho)_x$, матеріалу з використанням результатів вимірювань у перехідному режимі, які можуть бути удвічі більшими.

У діапазонах температур, де в продукті не відбуваються фазові перетворення його складових з виділенням або поглинанням теплоти, комплексне визначення ТФХ термолабільних матеріалів пропонується здійснювати за результатами вимірювання температури та сигналів ПТП на «гарячій», t_1, e_{1q}, і «холодній», t_2, e_{1q}, поверхнях зразка дослідного продукту товщиною h, при його нагріванні (охолодженні) в регулярному тепловому режимі другого роду (квазістаціонарному тепловому режимі). При цьому розрахунок ТФХ дослідного продукту здійснюється за рівняннями, отриманими в результаті рішення задачі нестаціонарної теплопровідності при двосторонньому нагріванні пластини у регулярному режимі другого роду, які з урахуванням термічного R_b і ємнісного P_b (баластних) опорів приладу, мають вигляд:

$$\lambda_x = h \cdot \left[\frac{2 \cdot (t_1 - t_2)}{(K_q \cdot e_{q1} + K_q \cdot e_{q2})} - R_b \right]^{-1} = h \cdot \left[\frac{2 \cdot \Delta t}{q_1 + q_2} - R_b \right]^{-1} = h \cdot \left[\frac{\Delta t}{\overline{q}} - R_b \right]^{-1}; \quad (8)$$

$$(c\rho)_x = \frac{1}{h} \cdot \left(\frac{K_q \cdot e_{q1} - K_q \cdot e_{q2}}{(\delta \overline{t} / \Delta\tau)} - P_b \right) = \frac{1}{h} \cdot \left(\frac{q_1 - q_2}{(\delta \overline{t} / \Delta\tau)} - P_b \right) = \frac{1}{h} \cdot \left(\frac{\Delta q}{u_t} - P_b \right); \quad (9)$$

$$a_x = h \cdot \left(\frac{\Delta t}{\overline{q}} - R_b \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\Delta q}{u_t} - P_b \right)^{-1}; \quad (10)$$

$$\beta_x = \sqrt{\left(\frac{\Delta q}{u_t} - P_b \right) \cdot \left(\frac{\Delta t}{\overline{q}} - R_b \right)^{-1}}, \quad (11)$$

де $\overline{e}_q$ — середнє значення термо-ЕДС, які генерують ПТП ТФХ-приладу; $\overline{q}$ — середня щільність теплового потоку, який проходить через зразок продукту; $u_t = \delta \overline{t} / \Delta\tau$ — швидкість зміни середньої температури зразка продукту.

При нагріванні (охолодженні) зразка матеріалу в регулярному режимі другого роду швидкість зміни його середньої температури на величину $\delta \overline{t}$ за проміжок часу $\Delta\tau = \tau_i - \tau_0$ від початкової середньої температури $\overline{t}_{\tau_0} = (t_1 + t_2)_{\tau_0} / 2$, на момент часу τ_0, до середньої температури $\overline{t}_{\tau_i} = (t_1 + t_2)_{\tau_i} / 2$, на момент τ_i розраховують за рівнянням:

$$u_t = \frac{\delta \overline{t}}{\Delta\tau} = \frac{(t_1 + t_2)_{\tau_i} - (t_1 + t_2)_{\tau_0}}{2 \cdot (\tau_i - \tau_0)} \quad . \quad (12)$$

Температуру віднесення ТФХ, визначених у регулярному режимі другого роду розраховують за рівнянням:

$$\overline{t} = \frac{(t_1 + t_2) - (t_1 - t_2) \cdot (q_1 - q_2)}{12 \cdot (q_1 + q_2)}.$$

При нагріванні (охолодженні) у регулярному режимі другого роду густина теплового потоку на «робочих» поверхнях зразка не змінюються у часі, тобто $q_1(\tau) = \text{const}$, $q_2(\tau) = \text{const}$, $q_1(\tau) - q_2(\tau) = \text{const}$,. Оскільки при цьому температура (t_1 та t_2) на робочих поверхнях зразка у часі змінюється лінійно, то відповідно: $t_1(\tau) - t_2(\tau) = \Delta t = \text{const}$, $u_t = \text{const}$.

Оскільки протягом переходу від одного стаціонарного режиму до другого кінетика густини теплового потоку на поверхнях зразка залежить від будови теплового блоку приладу, то для визначення ТФХ в умовах, наближених до виробничих процесів термічної обробки продуктів, у складі приладу, крім проточних теплообмінників, можуть бути використані електричний нагрівач, термоелектричний холодильник або термостатована плита.

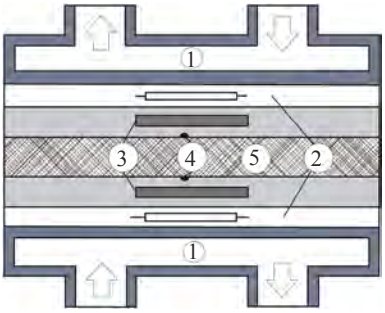


Рис. 5. ТФХ-прилад з комбінованим тепловим блоком
[А.с. № 800845 (СССР). Б.И. 1981, № 4]

Виходячи з цього, для визначення ТФХ термолабільних матеріалів, зокрема харчових продуктів, у регулярному режими другого роду запропоновано використовувати прилад з комбінованим тепловим блоком.

Такий блок (рис. 5) складається з двох проточних теплообмінників 1 та двох плоских тонких електричних нагрівачів 2 з рівномірно розподіленою по поверхні густиною виділення теплоти, які розташовані між теплообмінниками та плитою вимірювальної комірки приладу з вмонтованими у неї термоелектричними ПТП 3 і ПТ 4.

При визначенні ТФХ у регулярному режимі другого роду в обидва теплообмінники подається енергоносій з однаковою температурою, яка лінійно змінюється у часі. При цьому електричні нагрівачі використовують для створення сталої у часі різниці густини теплового потоку на поверхнях плоского зразку дослідного продукту 5.

З результатів аналізу рівнянь (3)—(11) випливає, що незалежно від виду теплового режиму (стаціонарний, перехідний, регулярний другого роду або будь-який інший), а також будови приладу, всі способи теплометричного

визначення ТФХ матеріалів, у кінцевому рахунку, зводяться до отримання систем складених з рівнянь вигляду:

$$R_m = R_x + R_b\,, \tag{14}$$

$$P_m = P_x + P_b\,, \tag{15}$$

де R_m і P_m — термічний і ємнісний опори системи «прилад-зразок»; R_x і P_x — термічний і ємнісний опори зразка дослідного матеріалу; R_b і P_b — баластні термічний і ємнісний опори теплометричного ТФХ-приладу.

Особливість тут полягає у тому, що при визначенні теплопровідності матеріалів з використанням теплометричних λ-приладів, систему складають з рівнянь вигляду (14), при визначенні об'ємної теплоємності — з рівнянь вигляду (15), при комплексному визначенні ТФХ матеріалів — з рівнянь вигляду (14) і (15). Разом з тим методики отримання та вирішення відповідних систем рівнянь відносно R_x та P_x, а в кінцевому рахунку відносно складових цих опорів — теплопровідності та об'ємної теплоємності дослідного матеріалу, можуть бути різними.

Так, при дослідженні ТФХ плоского зразка матеріалу в квазістаціонарному тепловому режимі термічний опір системи «прилад-зразок» розраховують за результатами вимірювання різниці Δt, між температурами t_1 та t_2 робочих поверхонь зразка і визначення середньої густини теплового потоку $\overline{q}$, який проходить крізь зразок дослідного матеріалу, як середньо арифметичне густини теплового потоку q_1 та q_2 на робочих поверхнях дослідного зразка.

Відповідно до (1), q_1 та q_2 розраховують за результатами вимірювання термо-ЕДС e_{q1} та e_{q2}, які генерують ПТП ТФХ-приладу та з використанням попередньо визначеного значення робочого коефіцієнта K_q цих ПТП. Звідси рівняння розрахунку термічного опору системи «прилад-зразок» може бути записане так:

$$R_m = \frac{2\cdot\Delta t}{K_q\cdot(e_{q1}+e_{q2})} = \frac{\Delta t}{K_q\cdot\overline{e}_q} = \frac{2\cdot\Delta t}{q_1+q_2} = \frac{\Delta t}{\overline{q}}\ . \tag{16}$$

Термічний опір R_x плоского зразка дослідного матеріалу та баластний термічний опір R_b ТФХ-приладу розглядаються як відношення товщини h_x зразка до коефіцієнта теплопровідності λ_x матеріалу:

$$R_x = h / \lambda_x\,, \tag{17}$$

та деякої ефективної товщини $h_{\lambda b}$ баластного шару приладу до ефективної теплопровідності λ_b цього шару:

$$R_b = h_{R_b} / \lambda_{\mathrm{b}}\,. \tag{18}$$

Під ефективною товщиною баластного шару, зазвичай, розуміють товщину електричної ізоляції термоелектричних елементів перетворювачів температури й теплового потоку ТФХ-приладу від поверхні зразка дослідного матеріалу. Але у загальному випадку це не зовсім так, оскільки термічні опори передачі теплоти від робочої поверхні комірки ТФХ-приладу до зразка

матеріалу та навпаки, інакше кажучи контактний термічний опір на практиці є складовою загального баластного термічного опору ТФХ-приладу.

Ємнісний опір системи «прилад-зразок» визначають як відношення різниці густини теплового потоку Δq на робочих поверхнях зразка дослідного матеріалу до швидкості зміни u_t середньої температури зразка за певний проміжок часу при нагріванні (охолодженні) зразка у регулярному режимі другого роду.

Швидкість зміни u_t середньої температури зразка розраховують за рівнянням (10). Оскільки густини теплового потоку q_1 і q_2 на робочих поверхнях зразку матеріалу та їх різницю Δq визначають за результатами вимірювання термо-ЕДС e_1 та e_2, які генерують ПТП ТФХ-приладу чи безпосередньо різницю Δe_q цих термо-ЕДС, то з використанням попередньо визначеного значення робочого коефіцієнта K_q цих ПТП, рівняння розрахунку ємнісного опору системи «прилад-зразок» може бути записане так:

$$P_m = \frac{K_q \cdot (e_1 - e_2)}{u_t} = \frac{q_1 - q_2}{u_t} = \frac{\Delta q}{u_t}; \tag{19}$$

Ємнісний опір зразка дослідного матеріалу P_x та баластний ємнісний опір P_b ТФХ-приладу розглядають, відповідно, як добуток об'ємної теплоємності $(c\rho)_x$ дослідного матеріалу на товщину h_x зразка та ефективної об'ємної теплоємності $(c\rho)_b$ баластного шару на деяку ефективну товщину h_{Pb} цього шару:

$$P_x = (c\rho)_x \cdot h\,, \tag{20}$$

$$P_b = (c\rho)_b \cdot h_{P_b}\,. \tag{21}$$

Фізичні величини, які утворюють складові рівнянь (14) та (15), можна розділити на три групи.

До першої з цих груп віднесемо шукані величини, так звані основні ТФХ — теплопровідність λ_x та об'ємну теплоємність $(c\rho)_x$ дослідних матеріалів. Незважаючи на те, що безпосередньо вони не входять до переліку величин, які утворюють складові рівнянь (14) та (15), до цієї ж групи додамо так звані похідні ТФХ — температуропровідність $a_x = \lambda_x/(c\rho)_x$ і теплову активність $\beta_x = \sqrt{(\lambda c\rho)_x}$. Зазначимо, що, окрім досконалості способу визначення ТФХ, точність розрахунку всіх величин першої групи значною мірою залежить від точності вимірювання фізичних величин, які утворюють інші дві групи.

У другу групу включимо величини, які вимірюють в процесі дослідження ТФХ матеріалів, а саме: h — товщина зразка дослідного матеріалу; e_{1q} та e_{2q} — термо-ЕДС, які генерують ПТП приладу в процесі дослідження, а також різницю Δe_q і середнє значення $\overline{e}_q = (e_{1q} + e_{2q})/2$ цих ЕДС; t_1 і t_2 — температуру на робочих поверхнях зразка дослідного матеріалу, а також різницю Δt цих температур, швидкість зміни u_t середньої $\overline{t} = (t_1 + t_2)/2$ температури зразка дослідного матеріалу. Зазначимо, що у загальному випадку точність вимірювання величин цієї групи залежить від досконалості комплексу вторинної вимірювальної апаратури, а також засобів організації і підтримання у ТФХ-приладі потрібного теплового режиму.

Третю групу складатимуть так звані МХ ТФХ-приладу. Сюди віднесемо: K_q — робочий коефіцієнт ПТП приладу, що визначає пропорційність між термо-ЕДС, яку генерує ПТП, та густиною теплового потоку, що приходить крізь ПТП; R_b і P_b — відповідно, баластний термічний і баластний ємнісний опори ТФХ-приладу.

До названих характеристик ТФХ-приладу можна додати складові R_b та P_b — відповідно, теплопровідність λ_b і товщину $h_{\lambda b}$ баластного шару термічного опору, об'ємну теплоємність $(c\rho)_b$ і товщину h_{Pb} шару баластного ємнісного опору, а також температуропровідність a_b і теплову активність $\beta_b = \sqrt{(\lambda c\rho)_b}$ баластних шарів. При цьому відмітимо, що нам не відома жодна методика дослідження ТФХ матеріалів, для реалізації якої передбачалось би наявність інформації щодо значень λ_b, $h_{\lambda b}$, $(c\rho)_b$, h_{Pb}, a_b та β_b баластних шарів.

З результатів аналізу рівнянь (14) і (15) випливає, що для їх вирішення відносно R_x, P_x та подальшого розрахунку теплопровідності $\lambda_x = h/R_x$ та об'ємної теплоємності $(c\rho)_x = P_x/h$ дослідного матеріалу, потрібно попередньо визначити МХ ТФХ-приладу, а саме: K_q, R_b та P_b.

У результаті підстановки у рівняння (14) і (15) виразів R_m, R_x, P_m і P_x, із (16), (17), (19) і (20) та перетворення одержимо вирази:

$$\frac{\Delta t}{\overline{e}_q} = K_q \cdot \frac{h}{\lambda_x} + K_q \cdot R_b \,; \tag{22}$$

$$\frac{\Delta e_q}{u_t} = \frac{(c\rho)_x \cdot h}{K_q} + \frac{P_b}{K_q} \,. \tag{23}$$

З результатів аналізу рівнянь (22) і (23) випливає, що K_q — робочий коефіцієнт ПТП, є спільною складовою двох груп МХ (K_q, R_b та K_q, P_b) приладу, необхідних для визначення λ_x і $(c\rho)_x$ дослідного матеріалу.

Раніше було вказано, що для отримання значення робочого коефіцієнта ПТП ТФХ-приладу потрібні спеціальні стенди. При цьому для визначенням баластних опорів приладів вживають принципово інші заходи, які можна поділити на дві групи — де з метою вирішення питань, пов'язаних з баластними опорами, розробляють спеціальні методики і прилади дослідження ТФХ матеріалів та визначення баластних з використанням робочих еталонів.

Так, у разі використання двокоміркового ТФХ-приладу (рис. 4) для визначення ТФХ зразків матеріалу взагалі відпадає необхідність в інформації про значення баластних опорів такого приладу.

Оскільки в проточні теплообмінники приладу подається енергоносій з однаковою температурою t_2, яка нижча за температуру t_1 електричного нагрівача, то в стаціонарному тепловому режимі обидва зразки товщиною $h_1 \neq h_2$, мають однакову середню температуру $\overline{t} = (t_1 + t_2)/2$, до якої відносять результати розрахунку теплопровідності матеріалу за формулою:

$$\lambda_x = \frac{\overline{q}_1 \cdot \overline{q}_2 \cdot (h_1 - h_2)}{(t_1 - t_2) \cdot (\overline{q}_1 - \overline{q}_2)}, \tag{21}$$

де $\overline{q}_1$ та $\overline{q}_2$ — відповідно, щільність теплового потоку, який проходить через зразок товщиною h_1 та h_2.

Для визначення об'ємної теплоємності матеріалу вимірюють кількості теплоти, Q_1 та Q_2, яку зразки накопичують (віддають) у перехідному режимі від одного стаціонарного режиму до другого внаслідок збільшення (зменшення) їх середньої температури на величину $\delta\overline{t}$ і розраховують за формулою:

$$(c\rho)_x = \frac{Q_1 - Q_2}{(h_1 - h_2)\cdot \delta\overline{t}}. \qquad (22)$$

Якщо прилад сканування теплоємності за температурою зразка дослідного матеріалу (рис. 3) частково, то прилад-компаратор у повній мірі є ланкою, яка поєднує між собою дві виділені вище групи заходів стосовно визначення баластних опорів приладів. Будова чотирьох коміркового теплометричного приладу-компаратора (рис. 6) дає змогу визначати λ_x, $(c\rho)_x$, a_x та β_x дослідного матеріалу винятково за результатами вимірювання термо-ЕДС, які генерують ПТП приладу, тобто без використання даних стосовно значень баластних опорів і навидь робочого коефіцієнта ПТП приладу.

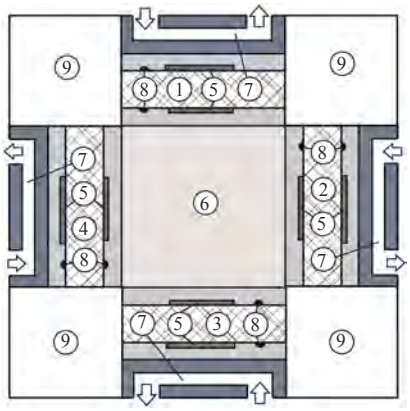


Рис. 6. Теплометричний компаратор для комплексного визначення ТФХ матеріалів [А.с. № 1545148 (СССР) Б.И., 1990, № 7]

Цей прилад являє собою сукупність чотирьох однакових приладів для комплексного визначення ТФХ матеріалів, у вимірювальних комірках яких 1, 2 та 3, 4, розміщують, відповідно, два плоских зразки дослідного матеріалу, різної товщини ($h_1 - h_2 = \Delta h$) та два зразки еталонного матеріалу також різної товщини ($h_{s3} - h_{s4} = \Delta h_s$). Подібно до ТФХ-приладу, кожна вимірювальна комірка компаратора містить два ПТП 5 та два ПТ 6, які розміщені на робочих поверхнях нагрівача 7 та чотирьох об'єднаних між собою за енергоносієм, проточних теплообмінників 8. Між собою вимірювальні комірки компаратора розділені тепло- вологоізолюючими вкладишами 9.

При нагрівання (охолодженні) зразків дослідного і еталонного матеріалів у квазістаціонарному тепловому режими вимірюють суму (Σ) і різницю (Δ) термо-ЕРС: Σe_{x1}, Δe_{x1}, Σe_{x2}, Δe_{x2}, які генерують ПТП, що розташовані у комірках 1і 2, зі разками дослідного матеріалу, та термо-ЕРС: Σe_{s3}, Δe_{s3}, Σe_{s4}, Δe_{s4}, які генерують, ПТП, що розташовані комірках 3 і 4 з еталонним матеріалом. За результатами цих вимірювань розраховують ТФХ дослідного матеріалу за формулами:

$$\lambda_x = \lambda_s \cdot \frac{\Delta h}{\Delta h_s} \cdot \frac{(\Sigma e_{s3})^{-1} - (\Sigma e_{s4})^{-1}}{(\Sigma e_{x1})^{-1} - (\Sigma e_{x2})^{-1}}; \quad (35)$$

$$(c\rho)_x = (c\rho)_s \cdot \frac{\Delta h_s}{\Delta h} \cdot \frac{\Delta e_{x1} - \Delta e_{x2}}{\Delta e_{s3} - \Delta e_{s4}}; \quad (36)$$

$$a_x = \frac{\lambda_s}{(c\rho)_s} \cdot \frac{\Delta h^2}{\Delta h_s^2} \cdot \frac{(\Sigma e_{s3})^{-1} - (\Sigma e_{s4})^{-1}}{(\Sigma e_{x1})^{-1} - (\Sigma e_{x2})^{-1}} \cdot \frac{\Delta e_{s3} - \Delta e_{s4}}{\Delta e_{x1} - \Delta e_{x2}}; \quad (37)$$

$$\beta_x = \sqrt{\lambda_s \cdot (c\rho)_s \cdot \frac{(\Sigma e_{s3})^{-1} - (\Sigma e_{s4})^{-1}}{(\Sigma e_{x1})^{-1} - (\Sigma e_{x2})^{-1}} \cdot \frac{\Delta e_{x1} - \Delta e_{x2}}{\Delta e_{s3} - \Delta e_{s4}}}. \quad (38)$$

Температуру віднесення характеристик визначають як середньо арифметичне за показами ПТ.

Використання робочих еталонів для градуювання різноманітних пристроїв і приладів є доволі поширеним явищем. Так, МХ — робочий коефіцієнт ПТП, баластні термічний та ємнісний опори, приладу комплексного визначення ТФХ матеріалів, можуть бути визначені за результатами двох дослідів з еталонним (s) матеріалом, який має теплопровідність λ_s і об'ємну теплоємність $(c\rho)_s$. За результатами дослідів зі зразками товщиною $h_{s1} \neq h_{s2}$, тобто зі зразками, які відрізняються між собою за величинами, відповідно, термічних $R_{s1} \neq R_{s2}$ та ємнісних $P_{s1} \neq P_{s2}$ опорів з (14), (15) отримуємо системи рівнянь:

$$\begin{cases} \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_1 = \frac{K_q}{\lambda_s} \cdot h_{s1} + K_q \cdot R_b = K_q \cdot R_{s1} + K_q \cdot R_b \\ \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_2 = \frac{K_q}{\lambda_s} \cdot h_{s2} + K_q \cdot R_b = K_q \cdot R_{s2} + K_q \cdot R_b \end{cases}; \quad (24)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_1 = \frac{(c\rho)_s}{K_q} \cdot h_{s1} + \frac{P_b}{K_q} = \frac{P_{s1}}{K_q} + \frac{P_b}{K_q} \\ \left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_2 = \frac{(c\rho)_s}{K_q} \cdot h_{s2} + \frac{P_b}{K_q} = \frac{P_{s2}}{K_q} + \frac{P_b}{K_q} \end{cases}; \quad (25)$$

в результаті рішення яких відносно K_q маємо:

$$K_q = \frac{\lambda_s}{h_{s1} - h_{s2}} \cdot \left[\left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_1 - \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_2\right] = (R_{s1} - R_{s2})^{-1} \cdot \left[\left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_1 - \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q}\right)_2\right] =$$

$$= (c\rho)_s \cdot (h_{s1} - h_{s2}) \cdot \left[\left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_2\right]^{-1} = (P_{s1} - P_{s2}) \cdot \left[\left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta e_q}{u_t}\right)_2\right]^{-1}. \quad (26)$$

При відомому значенні K_q, з рівнянь, що утворюють системи (24) та (25), одержуємо формули розрахунку баластних термічного та ємнісного опорів ТФХ-приладу:

$$R_b = K_q^{-1} \cdot \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q} \right)_1 - R_{s1} = K_q^{-1} \cdot \left(\frac{\Delta t}{\overline{e}_q} \right)_2 - R_{s2}\,; \tag{27}$$

$$P_b = K_q \cdot \left(\frac{\Delta e_q}{u_t} \right)_2 - P_{s1} = K_q \cdot \left(\frac{\Delta e_q}{u_t} \right)_2 - P_{s2}\,. \tag{28}$$

Зазначимо, що модифікацією цього способу визначення K_q, R_b та P_b ТФХ-приладу є використання зразків з двох еталонних матеріалів, тобто також при $R_{s1} \neq R_{s2}$ та $P_{s1} \neq P_{s2}$.

Незважаючи на задовільне обґрунтування та відносну простоту реалізації наведених вище способів вимірювання ТФХ, точність визначення МХ теплометричних приладів, і, як наслідок, точність комплексного дослідження ТФХ матеріалів з використанням цих приладів, бажає бути кращою. Аргументуємо це.

По-перше, при визначенні МХ ТФХ-приладів як еталонний матеріал найчастіше використовують гліцерин, органічне, кварцове скло та ряд інших матеріалів [3]. Водночас потрібно враховувати, що ТФХ цих і будь-яких інших матеріалів, у тому числі й тих, які використовуються як еталони, визначені з певними похибками, що не може не відобразитися у подальшому на точності визначення ТФХ дослідних матеріалів.

По-друге, контактні термічні, а також контактні ємнісні опори різних еталонних матеріалів з робочими поверхнями ТФХ-приладу, можуть, відповідно, відрізнятися між собою за величиною. Оскільки ці опори є складовою баластних опорів приладу, то залежно від виду еталонного матеріалу існує ймовірність отримати відмінні за значеннями баластні термічні та баластні ємнісні опори приладу, і, в результаті, хибні дані про ТФХ дослідних матеріалів.

Очевидно, що для мінімізації контактних термічного та ємнісного опорів зразків еталонних матеріалів з робочими поверхнями ТФХ-приладу, а також для запобігання зміни цих опорів у процесі проведення експериментів можуть бути вжиті певні заходи, але це не означає, що в результаті буде досягнута максимальна близькість контактних, а отже, баластних опорів приладу до тих, що будуть мати місце при дослідженні ТФХ різноманітних матеріалів.

По-третє, оскільки робочий коефіцієнт ПТП ТФХ-приладу є ланкою, яка з'єднує між собою баластні термічний та ємнісний опори, теплопровідність та об'ємну теплоємність дослідного матеріалу, то точність визначення K_q значною мірою впливає на похибки визначення названих величин. Оскільки це так, то має бути справедливим і зворотне: значення K_q, отримане з використанням даних стосовно R_b і P_b , є справедливим тільки для конкретної системи контактних і баластних опорів, яка, у свою чергу, може відрізнятися від подібних систем, що мають місце при дослідженні ТФХ різноманітних матеріалів.

По-четверте, було зазначено, що, крім як за результатами дослідів з еталонними матеріалами, робочий коефіцієнт ПТП ТФХ-приладу може бути визначений з використанням спеціальних стендів. Відповідно до способу підводу енергії до ПТП і будови цих стендів, значення K_q ПТП розраховують за результатами показів зразкового тепломіра або за результатами вимірю-

вання потужності електричного нагрівача. У першому випадку, в процесі градуювання ПТП приладу і зразковий тепломір знаходяться у неоднакових умовах, що може відобразиться на точності отриманих даних стосовно значення K_q ПТП приладу. У другому випадку, оскільки контактні опори ПТП приладу з нагрівачем та ПТП з дослідними матеріалами відрізняються між собою за величиною, можна отримати значну похибку визначення баластних опорів приладу і далі, ТФХ матеріалів.

По-п'яте, відмітимо, що з систем рівнянь, за якими вираховують МХ приладу та ТФХ дослідних матеріалів, у явній формі не випливає, що K_q є винятково коефіцієнтом пропорційності між сигналом ПТП ТФХ-приладу та густиною теплового потоку, який проходить крізь цей ПТП. Так, наприклад, перед вимірюванням термо-ЕДС, яку генерує ПТП внаслідок проходження крізь нього теплового потоку, з використанням певних засобів, заходів і, головне, певних обставин, сигнал ПТП може бути підсилений або навпаки послаблений.

По-шосте, з результатів аналізу наведених способів визначення МХ приладу комплексного дослідження ТФХ матеріалів і досвіду їх реалізації на практиці випливає, що за своїми значеннями МХ приладу пов'язані між собою і у разі визначення однієї з них з певною похибкою, точність визначення інших характеристик приладу та характеристик дослідного матеріалу може бути конче незадовільною. Зазначимо, що зміна значення однієї з МХ приладу в процесі дослідження ТФХ матеріалу може викликати зміну значень інших МХ, що в результаті обумовить отримання недостовірної інформації про значенння характеристик дослідного матеріалу.

Висновки

1. В абсолютній більшості існуючі методики комплексного дослідження ТФХ матеріалів передбачають попереднє проведення експериментів з визначення метрологічних характеристик приладу.

2. Для визначення метрологічних характеристик ТФХ-приладів найбільш поширеним і одночасно одним із найпростіших у реалізації є спосіб, де характеристики приладу визначаються за результатами дослідів з еталонними матеріалами, основним недоліком якого є саме використання еталонного матеріалу.

3. Для підвищення точності результатів комплексного визначення ТФХ матеріалів необхідно всі метрологічні характеристики приладу визначати за результатами експериментів з дослідним матеріалом, а не з еталонним. Тобто відносно ТФХ-приладу зразок дослідного матеріалу одночасно має бути еталонним матеріалом.

Література

1. Теплометрия: теория, метрология, практика : монография в трех частях. Кн. 1: Методы и средства измерения теплового потока / под ред. Т.Г. Грищенко. Київ : ИТТФ НАН Украины, 2017. 438 с.

2. Зайцева Г.Т., Горпинко Т.М. Технологія виготовлення борошняних кондитерських виробів: підруч. Київ: Вікторія, 2002. 400 с.

3. Bhagwat S, Haytowitz DB & Holden JM (2008) U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service (USDA) dataset for the Isoflavone Content of Selected Foods,

Release 2.0. Nutrient Data. Available at: http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/1-2354500/Data/isoflav/Isoflav_R2.pdf

4. Liley P.E., Steam Tables in SI Units, private communication, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN, March, 1984.

5. Lemmon E.W., McLinden M.O., and Huber M.L., NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 7.0 National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2002.

6. Vargaftik, N.B., Tables of Thermophysical Properties of Liquids and Gases, 2nd ed., Hemisphere Publishing, New York, 1975.

7. Touloukian, Y.S., and C.Y. Ho, Eds., Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1, Thermal Conductivity of Metallic Solids; Vol. 2, Thermal Conductivity of Nonmetallic Solids; Vol. 4, Specific Heat of Metallic Solids; Vol. 5, Specific Heat of Nonmetallic Solids; Vol. 7, Thermal Radiative Properties of Metallic Solids; Vol. 8, Thermal Radiative Properties of Nonmetallic Solids; Vol. 9, Thermal Radiative Properties of Coatings, Plenum Press, New York, 1972.

8. Holland, B., A.A. Welch, I.D. Unwin, D.H. Buss, A.A. Paul, and D.A.T. Southgate. 1991. *McCance and Widdowson's—The composition of foods*. Royal Society of Chemistry and Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Cambridge, U.K.

9. USDA. 1996. *Nutrient database for standard reference,* release 11. U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C 19.

10. ASHRAE 2006 Handbook Full description Available at: https://ru.scribd.com/document/255723408/ASHRAE-2006-Handbook.

11. Уэндландт У. Термические методы анализа : перевод с англ. Москва: «Мир», 1978. 526 с.

12. Hatakeyama, T. and Liu, Z.: Handbook of Thermal Analysis. John Wiley — 1999.

13. Теплофизические характеристики пищевых продуктов и материалов / А.С. Гинзбурга та др. ; под ред. А.С. Гинзбурга. Москва : Пищевая промышленность, 1975. 224 с.

14. Характеристики капиллярно-пористых материалов: учебн. пособ. / СА. Вишенський и др. Киев : Выща шк. Головное изд-во, 1988. 168 с.

15. Осипова В.А. Экспериментальные исследование процессов тепломассобмена : учеб. пособ.: Москва: Энергия, 1979, 320 с.

16. Теоретические основы теплофизики. Теплотехнический експеримент : Справочник / под общ. ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина 2-е изд., перераб. : Москва : Энергоатомиздат, 1988. 560 с.

17. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов / под. ред. А.В. Горбатова. Москва: Легкая пром-сть, 1982. 296 с.

18. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Ленинград, I974. 264 с.

19. Incropera F.P., DeWitt D.P., Bergman T.L., and Lavine A.S.: Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 6th Edn., 2007

20. Eckert E.R.G., and Drake R.M., Analysis of Heat and Mass Transfer, McGraw-Hill, New York, 1972.

21. Geankoplis C.J., Mass Transport Phenomena, Holt, Rinehart & Winston, New York, 1972.

22. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы: книга / под общ. ред. Е.С. Платунова. Ленинград: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. 256 с.

23. Геращенко О.А. Основы теплометрии : Київ : Наукова думка, 1971. 192 с.

24. ДСТУ 3756-98 (ГОСТ 30619-98). Енергозбереження. Перетворювачі теплового потоку термоелектричні загального призначення. Загальні технічні умови. [Чинний від 2000-07-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 1999. 54 с.

25. Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н., Козлов В.П. Методы определения теплопроводности и температуропроводности : Москва : Энергия, 1973. 336 с.

26. Панов Є.М., Шилович Т.Б. Визначення теплопровідності твердих тіл за допомогою приладу ИТ-λ-400 : Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 30 с.

27. Бурова З., Воробйов Л., Декуша Л., Декуша О. Установка для вимірювання коефіцієнта теплопровідності будівельних матеріалів ИТ-7С. *Метрологія та прилади*. 2009. № 6. С. 9—15.

28. HFM 436 Lambda — Heat flow meter/ URL: http://www.netzsch-thermal-analysis.

29. Анатычук Л.И., Лусте О.Я. Микрокалориметрия : Львов : Вища школа изд-во при Львов. ун-те, 1981. 159 с.

30. Декуша О.Л., Воробьев Л.И. Измерение теплоемкости методом пошагового сканирования при одновременном сравнении с эталонным образцом. *Український метрологічний журнал*. 2016. № 4. С. 48—51.

31. Температурные измерения: Справочник / О.А. Геращенко и др.; отв.ред. О.А. Геращенко. Киев : Наук. думка, 1989. 704 с.

32. ДСТУ Б В.2.7-105-2000 (ГОСТ 7076-99). Будівельні матеріали. Метод визначення теплопровідності та теплового опору при стаціонарному тепловому режимі. [Замість ГОСТ 7076-87: чинний від 2001-07-04]. Вид. офіц. Київ : Держбуд України, 2001. 21с.

33. Instrument Line / LaserComp [Electronic resource]. — Mode of access: http: //www. lasercomp. com/product/ default. php. — Title from the screen.

34. ДСТУ ISO 11357—4:2010. Пластмаси. Диференційна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплоємності. (ISO 4:2005, IDT). Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт, 2011. 12 с.

35. DIN 53765, Testing of plastics and elastomers; thermal analysis, DSC method, Deutsches Institut für Normung / German Institute for Standardization

36. ISO 11357-4 Plastics: Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Determination of Specific Heat Capacity Available from American National Standards Institute (ANSI),

37. JIS K 7123 Japanese Standards Association, Testing methods for specific heat capacity of plastics (Tokyo: Japanese Standards Association, 1987)

38. ДСТУ ISO 8301:2007. Теплоізоляція. Визначення теплового опору та пов'язаних з ним характеристик в усталеному режимі із перетворювачем теплового потоку (ISO 8301: 1991, IDT). [Чинний від 2009-01-01]. Київ : Держспоживстандарт України, 2009. 45 с.

39. МИ 2590-2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы: Каталог 2008—2009: Санк-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. С. 10.