

О.Л. Декуша, Л.И. Воробьев

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТОДОМ ПОШАГОВОГО СКАНИРОВАНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ СРАВНЕНИИ С ЭТАЛОННЫМ ОБРАЗЦОМ

In article proposed development of Differential scanning calorimetry method for measurement heat capacity of several samples at the same time. Heating of the samples is carried out in several stages. At the each stage observed the difference in heat flow between the sample and reference and empty cell. The samples, reference and empty cell are maintained at nearly the same conditions throughout the experiment. Heat capacity can be calculated by using measurement results of sample, reference and empty cell. Designed, manufactured and tested automatic calorimeter system implementing the proposed method.

Ключевые слова: измерение теплоемкости, калориметр, метод пошагового сканирования.

Постановка проблемы

Теплоемкость материала или вещества является одним из важнейших теплофизических свойств. Для вновь созданных материалов авиакосмической техники, в том числе и композитных, важно знать теплоемкость и ее зависимость от температуры для оценки поведения конструкционного материала в условиях интенсивной тепловой нагрузки и теплообмена.

Анализ последних достижений и публикаций

В последние годы для прямого измерения теплоемкости приобрели популярность методы сканирующего теплового анализа [1, 2], как при непрерывном сканировании, так и при пошаговом сканировании. Методы непрерывного и пошагового сканирования для измерения теплоемкости применены во введенном в Украине стандарте, гармонизированном с ISO [3]. В классическом варианте применения метода используют прибор, который имеет калориметрическую ячейку, предназначенную для измерения подводимой к исследуемому образцу энергии. Измерения проводят в три этапа при одинаковой скорости изменения температуры и одинаковых ступенчатых графиках изменения температуры: на I этапе ячейка остается пустой (холостой этап), на II этапе в ячейке размещают эталонный образец, а на III этапе — в ячейке исследуемый образец. На основании результатов измерения значений энергии, подводимой к калориметрической ячейке на всех трех этапах, вычисляют теплоемкость исследуемого образца.

По методу пошагового сканирования весь рабочий температурный диапазон разбивают на небольшие интервалы, проводят сканирование с измерениями тепловых потоков, и в результате измерений для каждого температурного интервала для

трех этапов получают кривые подвода теплового потока к пустой ячейке, к ячейке с эталонным образцом и ячейке с исследуемым образцом. Полную потраченную теплоту определяют интегрированием кривой изменения подводимого теплового потока по времени. Сопоставление теплоты, подводимой к исследуемому образцу, эталонному образцу и к пустой ячейке, а также учет массы образца позволяет определить удельную теплоемкость. Удельную теплоту исследуемого материала для каждого температурного интервала определяют по формуле:

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{\Delta Q^{sp} - \Delta Q^{blank}}{\Delta Q^{cal} - \Delta Q^{blank}}, \quad (1)$$

где c_p — удельная теплоемкость; m — масса образца; ΔQ — теплота, подведенная к ячейке и образцу на соответствующем шаге сканирования; опыт с исследуемым образцом, обозначен верхним индексом “sp” (specimen), с эталонным материалом — индексом “cal” (calibration) и холостой этап — индексом “blank”.

Недостатком способа является то, что необходимо очень точно воспроизводить одинаковую скорость изменения и значения температуры на всех этапах и эффективно защищать ячейку от возмущающих внешних воздействий. Кроме того, такой метод обладает достаточно низкой производительностью, так как для исследования одного образца материала необходимо проводить три цикла (этапа) сканирования.

Формулировка цели статьи

Целью настоящей статьи является рассмотрение модифицированного метода пошагового сканирования, при котором испытаниям подвергается несколько исследуемых образцов и при этом одновременно они сравниваются с образцом эталонного

материала с известной теплоемкостью. Для реализации модифицированного метода разработана многоячеечная калориметрическая система, также представленная в статье.

Изложение основного материала

Суть модификации известного метода состоит в том, что воздействию ступенчато изменяющейся температуры в единой рабочей камере одновременно подвергаются и исследуемые образцы и эталонный образец. Измерительная система для определения теплоемкости материалов является многоячеечным дифференциальным сканирующим калориметром. В рабочей камере установки расположены рабочие измерительные калориметрические ячейки, в которые помещают образцы исследуемых материалов, ячейка-эталон с образцом эталонного (калибровочного) материала и ячейка-референт, которую оставляют пустой. По методу пошагового сканирования весь рабочий температурный диапазон измерения разбивают на небольшие интервалы (шаги), каждый из которых состоит из участка равномерного нагрева и участка температурной стабилизации. При последовательном пошаговом нагревании всех ячеек от нижней границы температурного диапазона до верхней, измеряют тепловые потоки, которые подводятся к ячейкам, а полную потраченную теплоту на нагрев каждого образца на каждом шаге определяют интегрированием кривой изменения теплового потока во времени.

Определение удельной теплоемкости образца испытуемого материала проводят расчетным путем по результатам измерения количества теплоты, подводимой к испытанному образцу массой m_i и эталонного образца массой $m_{\text{эрт}}$ с известным значением удельной теплоемкости при пошаговом изменении температуры в пределах рабочего диапазона за установленный промежуток времени от $\tau_{\text{н}}$ до $\tau_{\text{к}}$ по формуле:

$$c_{\text{обр}} = \left[\frac{\Delta Q_i - \Delta Q_0}{\Delta Q_{\text{эрт}} - \Delta Q_0} - b_i(t) \right] \cdot \frac{c_{\text{эрт}}(t) \cdot m_{\text{эрт}} + [C_{\text{яэрт}}(t) - C_0(t)]}{m_i}, \quad (2)$$

где

$$\Delta Q_i = \int_{\tau_{\text{н}}}^{\tau_{\text{к}}} \Phi_i \cdot d\tau -$$

количество теплоты, которая расходуется на повышение температуры образца в i -й измерительной ячейке и самой ячейки за установленный промежуток времени, Φ_i — тепловой поток в i -ой измерительной ячейке, Φ_0 — тепловой поток в пустой ячейке-референте; $b_i(t)$ — коэффициент, учитывающий неидентичность ячеек; $c_{\text{эрт}}(t)$ — удельная теплоемкость эталонного образца; $C_{\text{яэрт}}(t)$ — собственная теплоемкость ячейки эталона; $C_0(t)$ — собственная теплоемкость пустой ячейки-референта.

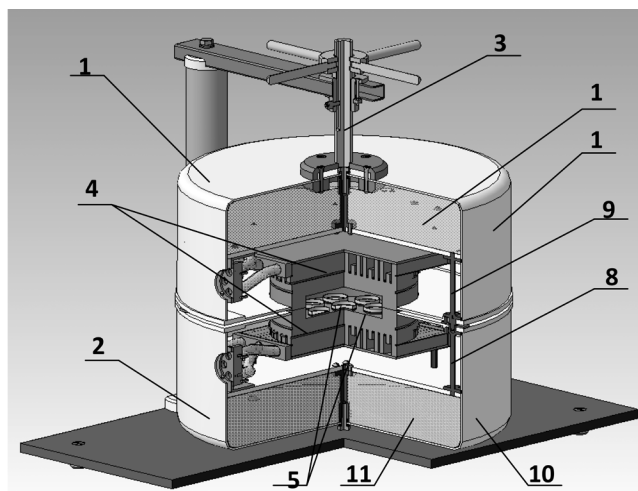
На каждом n -м шаге сканирования в пределах диапазона рабочей температуры вычисляется фактическое усредненное значения температуры отнесения образцов исследуемого материала $t_{\text{отн.н}} = 0,5 \cdot (t_{\text{н.н}} + t_{\text{к.н}})$, $t_{\text{н.н}}$ — фактическое значение температуры в начале n -го шага сканирования; $t_{\text{к.н}}$ — фактическое значение температуры по окончании n -го шага сканирования.

Рекомендуемый в нормативном документе [3] шаг изменения температуры должен составлять 10 К. Величины $c_{\text{эрт}}(t)$; $C_{\text{яэрт}}(t)$; $C_0(t)$; $b_i(t)$ являются температурозависимыми, причем значения удельной теплоемкости эталонного образца $c_{\text{эрт}}(t)$ являются характерными для используемого эталонного материала (сапфир 99,9 %) [3], а значения параметров $C_{\text{яэрт}}(t)$; $C_0(t)$; $b_i(t)$ находят на этапе градуировки калориметра и затем используют при измерениях. На этапе градуировки проводят три серии опытов при пошаговом сканировании во всем рабочем температурном диапазоне. В первой серии опытов все ячейки пусты; во второй серии — в ячейке эталона находится эталонный образец, а остальные ячейки — пусты; в третьей серии — во всех ячейках находятся образцы с известной теплоемкостью. В каждой серии опытов проводят записи изменения температуры и тепловых потоков в ячейках, тепловые потоки интегрируют и находят значения теплоты, подведенной к ячейкам с образцами, а также определяют средние значения температуры на каждом шаге. На основании полученных данных для каждой ячейки и для каждого температурного шага составляют систему уравнений, решая которые находят значения параметров для соответствующих значений температуры, а затем находят аппроксимирующие полиномы температурных зависимостей.

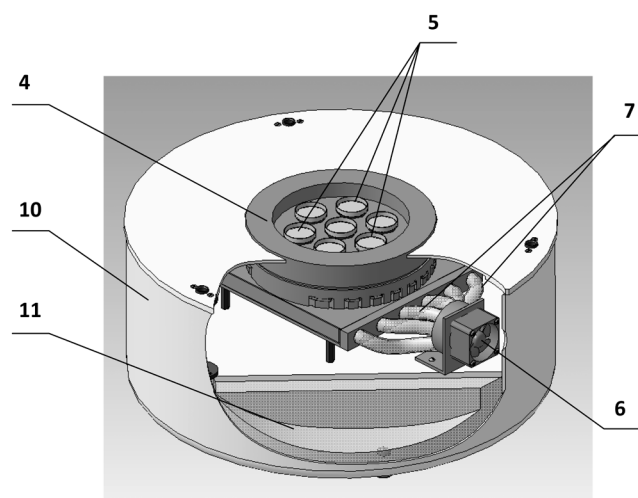
Калориметрическая система для определения теплоемкости, состоит из двух основных блоков — теплового (ТБ), в котором размещают образцы исследуемого материала и который обеспечивает необходимый температурный и тепловой режимы, и электронного (ЭБ), связанных между собой кабелями. В комплект оборудования, с которым работает установка, входят аналитические весы и персональный компьютер.

ТБ (рис. 1.а) выполнен разъемным и состоит из двух модулей, близких по конструкции — верхнего 1 и нижнего 2. Для облегчения процесса сборки-разборки ТБ оснащен подъемно-поворотным устройством 3, который неподвижно закреплен на платформе вместе с нижним модулем ТБ, а верхний модуль передвигается с помощью винтового механизма. Основным элементом каждого из модулей ТБ является теплообменник 4, выполненный из высокотеплопроводного металла. В верхней цилиндрической части теплообменника нижнего модуля (рис. 1.б) предусмотрена платформа для установки образцов, а в нижней части расположены фрезерованные пазы для на-

гревательного элемента и воздуховоды для отвода теплоты. Резистивный нагревательный элемент из нихромовой проволоки в изоляционной трубке из стекловолокна заключен в пазах теплообменника и залит высокотемпературным кремнийорганическим лаком.



а



б

1 и 2 — верхний и нижний модули ТБ; 3 — подъемно-поворотное устройство; 4 — теплообменники; 5 — калориметрические ячейки; 6 — вентилятор; 7 — патрубки; 8, 9 — направляющие стойки 10 — кожух; 11 — теплоизоляция

Рис. 1. Конструкция теплового блока калориметрической системы (а) и нижнего модуля (б)

В теплообменник также вмонтирован платиновый термометр сопротивления, который вместе с нагревателем являются элементами системы автоматического регулирования температуры теплообменников. Теплоотвод от нижней поверхности теплообменников осуществляется конвективно путем обдува воздухом, который прокачивается по воздуховодам с помощью вентиляторов 6 и системы патрубков 7. Для исключения влияния внешних факторов на тепловое поле образцов каждый из модулей ТБ оборудован защитным кожухом 10 и слоем теплоизоляционного материала 11.

На цилиндрической платформе нижнего теплообменника расположены семь пронумерованных калориметрических ячеек (поз. 5), пять из которых предназначены для размещения исследуемых образцов материалов, центральная является ячейкой-референтом и остается пустой, а последняя является ячейкой эталона, в которой, соответственно, размещают эталонный материал сравнения. Калориметрические ячейки выполнены из металлической фольги в виде открытых цилиндрических чашек диаметром 30 мм и высотой $(4,5 \pm 0,3)$ мм. Под дном каждой ячейки установлен преобразователь теплового потока.

В собранном состоянии теплообменники ТБ образуют рабочую камеру, необходимая температура которой поддерживается работой регулятора ЭБ. Центровка и правильная сборка верхнего и нижнего модулей осуществляется сцеплением трех пар направляющих стоек 8 и 9.

Программное обеспечение калориметрической системы для персонального компьютера состоит из двух независимых программ “Сбор информации” и “Обработка информации” и служебных файлов, используемых этими программами.

Программа “Сбор информации” предназначена для формирования команд управления для цифрового регулятора, приема информации от ЭБ в режиме температурного сканирования и индикации значений измеряемых величин, записи данных для документирования в файл первичных данных на диске. Программа “Обработка информации” предназначена для обработки данных, полученных при взвешивании образцов и температурном сканировании и расчета значений удельной теплоемкости исследуемых образцов. Программное обеспечение работает в среде ОС Windows-XP и выше, и поставляется в виде инсталляционного пакета, записанного на CD-диске.

Основные технические характеристики калориметрической системы измерения теплоемкости:

- Диапазон измерения удельной теплоемкости — от 300 Дж / (кг·К) до 3000 Дж / (кг·К);
- Диапазон значений рабочей температуры — от 300 К до 450 К;
- Количество образцов исследуемых одновременно — 5 штук;
- Размеры исследуемого образца, max, — $\varnothing 29 \times 5$ мм.
- Погрешность измерения удельной теплоемкости — не более $\pm 2\%$;
- Погрешность измерения температуры отнесения — 0,5 К;
- Потребляемая мощность — не более 2000 ВА;
- Габаритные размеры, мм:
 - теплового блока с подъемно-поворотным устройством $650 \times 480 \times 570$;
 - электронного блока $480 \times 360 \times 160$.

Калориметрическая система для измерения теплоемкости прошла метрологическую аттестацию в ГП “Укрметртестстандарт” и передана в эксплуатацию.

Выводы

Предложенный метод измерения теплоемкости при пошаговом температурном сканировании и одновременном сравнении с эталонным образцом позволил создать калориметрическую систему, в которой компенсируется влияние внешних возмущений и нестабильности воспроизведения графика температурного сканирования, а также

возможно одновременное исследование нескольких образцов.

Список литературы

- [1] Hatakeyama, T. and Liu, Z.: Handbook of Thermal Analysis (Справочник по термическому анализу), John Wiley — 1999.
- [2] У. Уэндландт Термические методы анализа. Перевод с англ. — М.: “МИР”. — 1978. — 526 с.
- [3] ДСТУ ISO 11357–4:2010. Пластмаси. Диференціальна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплоємності.

УДК 536.6

С.А. Иванов, Л.И. Воробьев, Л.В. Декуша

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ НЕИДЕНТИЧНОСТИ УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК

The article is devoted to improving the accuracy of the vaporization heat measurement by differential calorimeters of synchronous thermal analysis. We were considered the different methods for determining the vaporization heat which take into account the influence non-identical heat exchange conditions in the cells. Each method advantages and disadvantages are considered in detail. Also presented the new design of the calorimeter, which is able to realize in practice the new experimental methods for determining the vaporization heat.

Ключевые слова: дифференциальный калориметр, условия теплообмена, теплота парообразования.

Постановка проблемы

Дифференциальный метод измерения получил широкое распространение в калориметрии благодаря простоте, универсальности, а также возможности существенно снизить влияние возмущающих факторов, что положительно сказывается на точности проводимого измерения. Для эффективной реализации такого метода в калориметрии необходимо, чтобы в эксперименте участвовало не менее двух измерительных ячеек, идентичных как по геометрическим, так и по теплофизическим параметрам, и находились в общей рабочей камере при одинаковых условиях эксперимента. Исследуемый образец размещают в рабочей ячейке, а вторая ячейка (референт) остаётся пустой. На протяжении эксперимента ячейки находятся

в рабочей камере прибора при одинаковых условиях, что значительно снижает влияние внешних возмущающих факторов за счёт разностного сигнала от рабочей ячейки и ячейки-референта. Однако использование дифференциального метода при экспериментальном определении теплоты парообразования сопряжено с определенными сложностями. Вследствие испарения влаги из образца в рабочей ячейке температура поверхности рабочей ячейки падает, что приводит к возникновению неодинаковых условий теплообмена рабочей ячейки и ячейки-референта. Такое явление служит источником дополнительной погрешности, что сказывается на точности конечного результата измерения и поднимает вопрос о необходимости учитывать влияния этого эффекта.