

УДК 536.2.023/083 + 621.352

С. Ю. Глазков, Л. В. Глазкова, З. И. Семенова

(Новосибирск)

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ФТОРУГЛЕРОДОВ

Предложена установка для измерения коэффициента температуропроводности плохо проводящих тепло материалов. Использован метод периодического нагрева образца. Для интерпретации результатов применен метод плоских температурных волн. Работоспособность установки проверена на образцах парафина и тефлона (фторопласта) с известными теплофизическими характеристиками. Измерены коэффициенты температуропроводности серии образцов фторуглеродных материалов. Для автоматизации измерений использована система FLEX.

В настоящее время в связи с появлением новых материалов, плохо проводящих тепло (таких как строительные материалы нового поколения, фуллерены, фторуглеродные композиты, цеолиты, ВТСП и др.), очевидна потребность в надежных и одновременно достаточно простых устройствах для определения их теплофизических характеристик (тепло-, температуропроводности и теплоемкости).

Перед нами стояла задача измерить коэффициент температуропроводности фторуглеродов (CF_x , $x = 1,00-1,33$). Эти материалы находят промышленное применение в качестве катодных масс для источников постоянного тока с литиевым катодом. Термодинамические критерии указывают на то, что эти соединения обеспечивают максимальную теоретическую удельную энергию [1]. Они одновременно удовлетворяют и структурным, и кинетическим требованиям: обладают разветвленной структурой поверхности, позволяющей с минимальными кинетическими затруднениями поглощать продукты восстановления, и, кроме того, нерастворимы в электролитах.

Для улучшения характеристик литиевых источников тока предлагалось легировать фторуглероды солями различных металлов (Fe, Cd и др.). Во всех партиях синтезированных образцов необходимо было измерить коэффициент температуропроводности, так как материалы, выбранные для промышленного производства, должны быть сертифицированы и по этой характеристике.

Существующие методы измерения теплофизических свойств можно условно разделить на три группы: стационарные, нестационарные, периодического нагрева [2, 3].

Все они были неоднократно описаны в литературе с указанием их достоинств и недостатков.

В наших исследованиях использован метод периодического нагрева образца. Как известно, в этом случае температура T любой точки тела колеблется с одним и тем же периодом около средней температуры T_0 . Если колебания гармонические, то $T = T_0 + A \sin \varphi$, где $A = A(x, y, z, \omega)$ – амплитуда; $\varphi = \varphi(x, y, z, \omega)$ – фаза; ω – частота температурных колебаний.

Изучение установившихся колебаний, таким образом, дает сразу несколько функций (T_0, A, φ) и обеспечивает получение большего количества информации в сравнении с другими режимами. Избыточность информации позволяет осуществлять внутренне контролируемые способы измерения теплофизических величин. Так, например, коэффициент температуропроводности можно получить из данных как по амплитудам, так и по фазам температурных колебаний, измеряемых в одном эксперименте. Кроме того, многократная повторяемость результатов уменьшает величину случайной ошибки, обеспечивает высокую помехоустойчивость и позволяет применять технику переменных токов.

Нами создана установка, позволяющая проводить быстрые измерения (экспресс-анализ) коэффициента температуропроводности. При ее создании был сделан упор на автоматизацию измерений. С помощью системы FLEX, разработанной в Институте автоматизации и электротехники СО РАН, обеспечен автоматический сбор информации с температурных датчиков и созданы программы, обрабатывающие информационные массивы для получения коэффициента температуропроводности.

Можно надеяться, что описываемое ниже устройство окажется полезным дополнением к многочисленным приборам, используемым в данное время для определения теплофизических характеристик.

Модель. Рассмотрим образец в виде бесконечной (в математическом смысле) пластины толщиной L . Плоский малоинерционный нагреватель, расположенный в плоскости $x = 0$, находится в идеальном контакте с образцом и является одновременно датчиком температурных колебаний [4]. (В более упрощенном варианте температура нагревателя определялась термпарой.)

Установившееся распределение температуры в образце, нагреваемом переменной мощностью с частотой ω , описывается дифференциальным уравнением

$$d^2 \Theta / dx^2 = i\omega / \chi \Theta, \quad (1)$$

а колебания температуры нагревателя определяются уравнением теплового баланса:

$$W = C_p M i \omega \Theta - \lambda S d\Theta / dx. \quad (2)$$

Здесь W – переменная составляющая мощности электрического нагревателя; C_p – теплоемкость нагревателя; S – поверхность нагревателя (одной стороны); M – масса нагревателя; λ – коэффициент теплопроводности образца; χ – коэффициент температуропроводности образца.

Будем также считать, что другая поверхность образца теплоизолирована:

$$d\Theta / dx \Big|_{x=L} = 0. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) являются граничными условиями для уравнения (1), решение которого в этом случае имеет вид:

$$\Theta(x) = \frac{W}{2S\sqrt{\omega}} \frac{\text{ch}(\sqrt{i\omega/\chi}(L-x))}{id\text{ch}(\sqrt{i\omega/\chi}L) + b\text{sh}(\sqrt{i\omega/\chi}L)(i+1)}. \quad (4)$$

Здесь $b = \lambda/\chi^{1/2}$ – коэффициент тепловой активности образца; $d = C_p \times \rho h(\omega/2)^{1/2}$ – величина, характеризующая материал нагревателя (h – толщина нагревателя, ρ – его плотность).

Разделяя мнимую и действительную части ($\Theta(x) = A + iB$, $|\Theta| = (A^2 + B^2)^{1/2}$, $\text{tg}\varphi = B/A$), получим выражения для амплитуды и фазы температурной волны, которые являются измеряемыми в эксперименте величинами и могут быть использованы для определения χ .

Во многих экспериментах переменная составляющая мощности W и площадь поверхности S или трудно измеряемы, или измеряемы с большой погрешностью. Чтобы не быть зависимыми от этих характеристик при определении χ , рассмотрим отношение амплитуд и/или разность фаз в точках на противоположных поверхностях образца ($x=0$ и $x=L$). Расчет показывает, что

$$\frac{|\Theta_0|}{|\Theta_L|} = \sqrt{\text{ch}^2(\sqrt{\omega/2\chi}L) - \sin^2(\sqrt{\omega/2\chi}L)}, \quad (5)$$

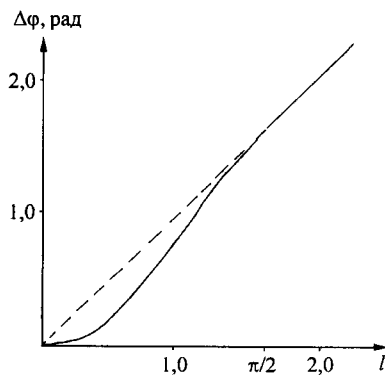
$$\text{tg}(\varphi_0 - \varphi_L) = \text{tg}(\sqrt{\omega/2\chi}L)\text{th}(\sqrt{\omega/2\chi}L). \quad (6)$$

Эти соотношения не содержат b и d и могут использоваться для вычисления χ .

Зависимость $\Delta\varphi = \varphi_x - \varphi_0$ (где φ_x – фаза волны на расстоянии x от нагреваемой поверхности) от безразмерного параметра $l = x\sqrt{\omega/2\chi}$ представлена на рис. 1. Расчет показывает, что при $l \geq \pi/2$ кривая совпадает с зависимостью для плоской температурной волны:

$$\Delta\varphi_{\text{ПВ}} = x\sqrt{\omega/2\chi}. \quad (7)$$

Длина плоской волны $L_{\text{ПВ}} = 2\pi\sqrt{2\chi/\omega}$, поэтому если толщина образца L больше, чем $L_{\text{ПВ}}/4$, то температурную волну в образце можно считать плоской.

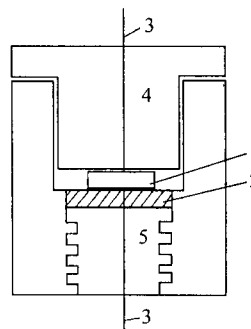


Метод плоских температурных волн наиболее удобен для интерпретации эксперимента из-за простой линейной зависимости φ от x . В этом случае коэффициент температуропроводности можно рассчитать по формуле

$$\chi = L^2\omega/2(\Delta\varphi)^2. \quad (8)$$

Рис. 1. Зависимость разности фаз $\Delta\varphi$ от l

Рис. 2. Схема измерительной головки установки: 1 – образец, 2 – термоэлемент, 3 – термопары, 4 – термоизолирующая крышка, 5 – радиатор



Эксперимент. Источником температурных волн в нашей установке является термоэлемент на основе Bi_2Te_3 , работающий на эффекте Пельтье. При пропускании тока через термоэлемент на его плоских поверхностях возникает разность температур, которая зависит от величины тока и может достигать $60\text{ }^\circ\text{C}$. Если же с одной из плоскостей отводить тепло с помощью охлаждаемого радиатора, то разность температур можно существенно увеличить. (Данная установка позволяет проводить измерения при температурах от -45 до $+50\text{ }^\circ\text{C}$.)

Пропуская через термоэлемент постоянный ток, устанавливаем рабочую температуру, а пропуская переменный, задаем амплитуду температурных колебаний. В наших экспериментах рабочая температура обычно находилась в интервале $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$, а амплитуда температурных колебаний составляла $3\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$. Частота температурных колебаний выбиралась в пределах $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ Гц.

Схема измерительной головки установки приведена на рис. 2.

Образец – таблетка из исследуемого материала диаметром ~ 1 см и толщиной $\sim 0,5$ см. (Можно использовать также порошкообразные образцы, но в этом случае точность измерений невысока вследствие плохого контакта термопар с образцом, сложности создания плоскопараллельных поверхностей и трудности определения реальной толщины слоя. Поэтому полученные на порошках результаты следует рассматривать только как оценочные.)

Измерительная головка подключалась к установке, блок-схема которой представлена на рис. 3.

При измерениях сигналы с термопар, одна из которых находится на верхней поверхности термоэлемента, а другая – на крышке (измеряет температурные колебания верхней плоскости образца), подаются на вход компараторов 2, 3 либо на входы цифровых вольтметров 7, 8 соответственно. Сигналы

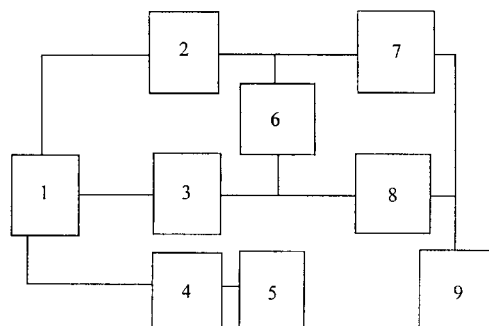


Рис. 3. Блок-схема установки: 1 – измерительная головка, 2, 3 – компараторы, 4 – источник питания, 5 – низкочастотный генератор, 6 – двухкоординатный самописец, 7, 8 – цифровые вольтметры, 9 – компьютер с платой FLEX

от компараторов, служащих усилителями сигналов, подаются на входы самописца 6.

Цифровые вольтметры 7, 8 опрашиваются через 24-разрядные регистры устройства FLEX-КОР интерфейсом, подключенным к ЭВМ ДВК-4 (9). Экспериментальные данные записываются в компьютер в виде массивов 32-разрядных чисел. Синхронизация измерений и эксперимента обеспечивается 12 управляющими сигналами, подаваемыми FLEX-КОР. Три сигнала переключают электромагнитное реле РС-9.

Отношение амплитуд и сдвиг фаз измеряются либо по фигуре Лиссажу, получаемой на самописце, либо программными средствами с использованием комплекса программ.

Коэффициент температуропроводности в наших экспериментах определялся по разности фаз температурных колебаний на верхней и нижней поверхности образца. Толщина образца подбиралась такой, чтобы можно было воспользоваться формулой (7) при интерпретации результатов.

При выбранной толщине частота находилась из следующих соображений. Согласно (8), погрешность измерения χ определяется соотношением $\Delta\chi/\chi = 2\Delta L/L + \Delta\omega/\omega + 2\Delta\varphi/\varphi$.

Погрешность определения толщины образца 0,5%. Погрешность нахождения частоты температурных колебаний 0,01%. Погрешность определения разности фаз трудно сделать меньше 1–2°. Поэтому для определения коэффициента температуропроводности с погрешностью, не превышающей 5%, разность фаз температурных колебаний на нижней и верхней поверхности образца должна быть не менее 90°. Для большей точности определения χ измерения нужно проводить несколько раз при разных частотах.

Обсуждение результатов. Для проверки работоспособности установки были проведены измерения коэффициентов температуропроводности парафина и фторопласта – материалов с хорошо известными теплофизическими свойствами. На рис. 4 представлена зависимость разности фаз $\Delta\varphi$ от $f^{1/2}$ ($f = \omega/2\pi$).

Результаты измерений можно аппроксимировать прямыми линиями, наклон которых пропорционален коэффициенту температуропроводности. Экспериментальные и литературные данные хорошо согласуются друг с другом. Так, для парафина $\chi_{\text{экс}} = 9,32 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $\chi_{\text{лит}} = 9,58 \cdot 10^{-4}$ см²/с, а для фторопласта $\chi_{\text{экс}} = 3,24 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $\chi_{\text{лит}} = 3,40 \cdot 10^{-4}$ см²/с [5].

Были измерены коэффициенты температуропроводности серии образцов фторуглеродных материалов (ФУМ). Использовались промышленные поликарбонифториды марок ФС, ФТ, ИТГ и лабораторные образцы металлонаполненных ФУМ, полученные фторированием смесей ФУМ и соединений металлов. Данные для некоторых типов ФУМ приведены в таблице.

Легирование проводилось путем пропитывания ФУМ солями (хлоридами и нитратами) различных металлов. Образцы, обозначенные в таблице как

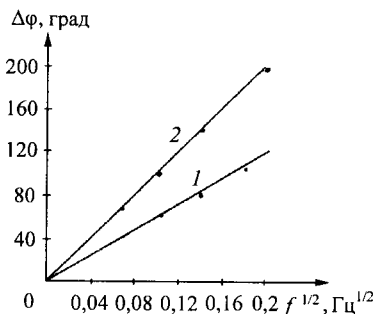


Рис. 4. Зависимость разности фаз $\Delta\varphi$ от $f^{1/2}$: 1 – парафин, 2 – фторопласт

Номер образца	Описание образца	L , см	$f \cdot 10^3$, Гц	$\Delta\phi$, рад	$\chi \cdot 10^4$, см ² /с
1	1 % Cd	0,207	10	1,23	9,00
2	0,2 % Fe фторированный	0,208	10	0,97	14,40
3	5 % Fe фторированный	0,213	10	0,82	21,10
4	5 % Fe	0,207	10	1,29	8,10
5	0,2 % Fe	0,205	10	1,34	7,40
6	2 % Cd	0,227	10	1,02	15,60
7	Фторуглерод нелегированный				3,74

«фторированные», получались в результате выдерживания легированных образцов в атмосфере фтора, что приводило к удалению хлорид- и нитрат-ионов. Видно, что небольшие изменения концентрации легирующего металла или его формы соединения приводят к значительным изменениям коэффициента температуропроводности. Знание подобных закономерностей является основой для расчета геометрии распределения тепловых полей, возникающих при экстремальных нагрузках в химических источниках тока, для гарантии их безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Поваров Ю. М., Грудянов И. И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983.
2. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
3. Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967.
4. Филиппов Л. П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомиздат, 1984.
5. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Б. И., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965.

*Институт неорганической химии СО РАН,
E-mail: TV@che.nsk.su*

*Поступила в редакцию
27 января 1999 г.*