

УДК 536.6

DOI: <http://dx.doi.org/10.20535/2219-3804172017100781>Л. И. Воробьев¹, ведущий научный сотрудник, к.т.н.,О. Л. Декуша², старший научный сотрудник, к.т.н.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

En

For direct heat capacity measurement continuous and step-by step scanning methods are widely used. The disadvantage of these methods is that it is necessary to reproduce accurately the same rate of change and temperature values at all stages and effectively protect the calorimetric cell measuring from external influences disturbing. In addition, these methods have a fairly low performance.

The main purpose of the article is to develop the method of measuring the heat capacity by simultaneously investigation of several samples in step-by-step scanning and comparing them with a reference sample, as well as creating an appropriate measuring instrument. The measuring system for determining the heat capacity of materials is a multi-cell differential scanning calorimeter. The essence of the modification is that, under the influence of a stepwise varying temperature, the samples and the referent are simultaneously exposed in a single working chamber. In the working chamber there are working measuring calorimetric cells into which the analyzed materials samples are placed, a reference cell with the reference material sample and a reference cell that is left empty. By applying stepwise heating to all cells from the lower boundary of the temperature range to the upper one, the heat fluxes, brought to the cells, are measured, and the total heat spent on heating each sample at each step is determined by integrating the heat flux into time. The value of the temperature scanning step is not included in the measurement equation. As a result, the direct influence of the inaccuracy of the temperature setting on the measurement error is excluded.

The description of the calorimetric measuring system and its main technical characteristics are given: the specific heat capacity measuring range is from 300 J/(kg·K) to 3000 J/(kg·K); range of operating temperature is from 300 K to 450 K; the number of samples examined simultaneously is 5 pieces; the error in measuring the specific heat is not more than $\pm 2\%$.

The proposed method of measuring heat capacity with step-by-step temperature scanning and simultaneous comparison with a reference sample made it possible to create a calorimetric system in which the effect of external disturbances and the instability of the reproduction of the temperature scan plot are compensated, and it is also possible to study several samples simultaneously.

Ua

Запропоновано новий модифікований метод покрокового сканування для вимірювання питомої теплоємності, у разі якого одночасно випробуванням піддається кілька досліджуваних зразків. Під час вимірювань теплоємність досліджуваних зразків порівнюється із теплоємністю еталонного матеріалу за відомими характеристиками. Розроблено та виготовлено багатокоміркову ка-

¹ Інститут технічної теплофізики НАН України

² Інститут технічної теплофізики НАН України

лориметричну систему, яка реалізує запропонований метод, проведено її метрологічну атестацію.

Вступление

Теплоемкость материала или вещества является одним из важнейших теплофизических свойств. Для вновь созданных материалов энергетической, транспортной и 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.

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 рассмотрены 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.

Недостатком описанного метода 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.

Постановка задачи

Модификация метода измерения теплоёмкости путем одновременного исследования нескольких образцов и сравнения их с эталонным образцом, а также разработка соответствующего рабочего средства измерения.

Метод измерения

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 являет-

ся 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 Φ_i , которые подводятся к ячейкам, а полную потраченную теплоту на нагрев каждого образца ΔQ на каждом шаге определяют интегрированием кривой изменения теплового потока во времени.

При этом для пустой ячейки-референта, в случае изменения температуры на шаг ΔT , справедливо соотношение:

$$\frac{\Delta Q_0}{\Delta T} = C_0(t). \quad (1)$$

Для ячейки, содержащей эталонный образец массой $m_{Эм}$ с известным значением удельной теплоемкости $c_{Эм}(t)$, справедливо соотношение:

$$\frac{\Delta Q_{Эм}}{\Delta T} = c_{Эм}(t) \cdot m_{Эм} + C_{ЯЭм}(t). \quad (2)$$

Для i -той ячейки, содержащей исследуемый образец массой m_i , справедливо соотношение:

$$\frac{\Delta Q_i}{\Delta T} = c_{i,обр}(t) \times m_i + C_{i0}(t). \quad (3)$$

На основании соотношений (1)...(3) находим уравнение измерения для определения удельной теплоемкости образца испытуемого материала при пошаговом изменении температуры в пределах рабочего диапазона за установленный промежуток времени от τ_H до τ_K по формуле:

$$c_{обр} = \frac{1}{m_i} \cdot \left(\frac{\Delta Q_i - \Delta Q_0}{\Delta Q_{Эм} - \Delta Q_0} \cdot \{c_{Эм}(t) \cdot m_{Эм} + [C_{ЯЭм}(t) - C_0(t)]\} - [C_{i0}(t) - C_0(t)] \right), \quad (4)$$

где $\Delta Q_i = \int_{\tau_H}^{\tau_K} \Phi_i(\tau) \cdot d\tau$ – количество теплоты, которая расходуется на повышение температуры образца в i -й измерительной ячейке и самой ячейки за установленный промежуток времени; $\Phi_i(\tau)$ – тепловой поток в i -ой измерительной ячейке, причем $\Phi_i(\tau) = K_i(t) \cdot U_i(\tau)$; $U_i(\tau)$ – сигнал преобразователя теплового потока i -ой ячейки; $K_i(t)$ – коэффициент преобразования преобразователя теплового потока i -ой ячейки; $\Phi_0(\tau)$ – тепловой поток в

пустой ячейке-референте; $c_{Эм}(t)$ – удельная теплоемкость эталонного образца; $C_{ЯЭм}(t)$ – 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 значение температуры отнесения образцов исследуемого материала $t_{отн, n} = 0,5 \times (t_{H, n} + t_{K, n})$, $t_{H, n}$ – фактическое значение температуры в начале n -го шага сканирования; $t_{K, n}$ – фактическое значение температуры по окончанию n -го шага сканирования.

Отметим, что значение шага температурного сканирования $\Delta T = (t_{K, n} - t_{H, n})$ не входит в уравнение измерения (4), вследствие чего исключается прямое влияние неточности задания температуры на погрешность измерения.

Рекомендуемый в нормативном документе [3] шаг изменения температуры должен составлять 10 К. Величины $K_i(t)$; $c_{Эм}(t)$; $C_{ЯЭм}(t)$; $C_0(t)$ являются температурозависимыми, причем значения удельной теплоемкости эталонного образца $c_{Эм}(t)$ являются характерными для используемого эталонного материала (сапфир 99,9%) [3], а значения параметров $K_i(t)$; $C_{ЯЭм}(t)$; $C_0(t)$; $C_i(t)$ 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 пустые; во второй серии – в ячейке эталона находится эталонный образец, а остальные ячейки – пустые; 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 значение 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.

Устройство и характеристики измерительной системы

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. ТБ (рис. 1.) выполнен разъемным и состоит из двух модулей, близких по конструкции – верхнего 1 и нижнего 2. В верхней цилиндриче-

ской части теплообменника нижнего модуля предусмотрена платформа для установки образцов, а в нижней части расположены фрезерованные пазы для нагревательного элемента и воздухопроводы для отвода теплоты. Резистивный нагревательный элемент из нихромовой проволоки в изоляционной трубке из стекловолокна заключен в пазах теплообменника и залит высокотемпературным кремнийорганическим лаком.

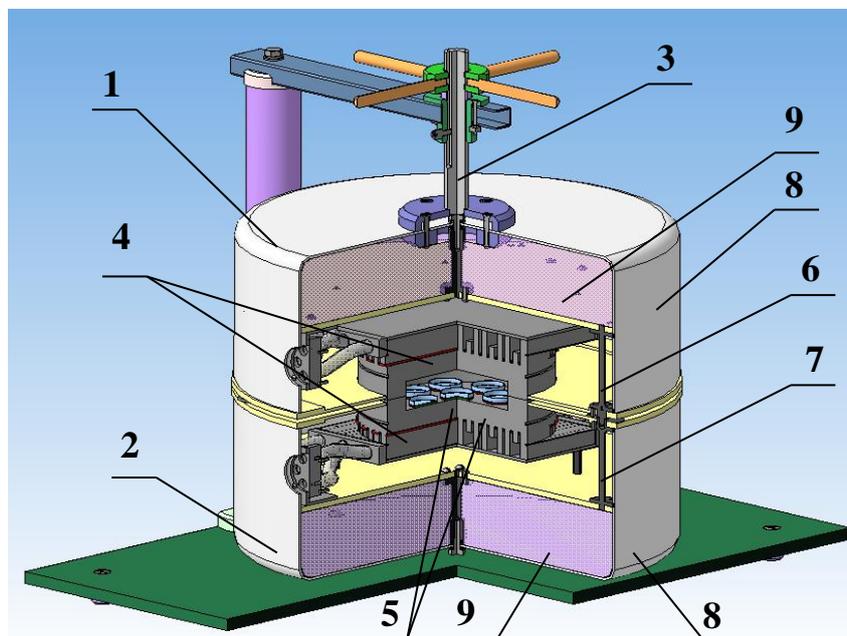


Рис. 1. Конструкция теплового блока калориметрической системы

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

На цилиндрической платформе нижнего теплообменника расположены семь пронумерованных калориметрических ячеек, 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. Внешний вид системы представлен на рис. 2.

Основные технические характеристики калориметрической системы: 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; погрешность измерения удельной теплоемкости – не более $\pm 2\%$;

Метрологические и эксплуатационные характеристики калориметрической системы для измерения теплоемкости подтверждены при метрологической аттестации в ГП «Укрметртестстандарт», система передана для эксплуатации в КБ «Южное».



Рис. 2. Внешний вид калориметрической измерительной системы

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 использованной литературы

1. *Hatakeyama T., Liu Z.* Handbook of Thermal Analysis. John Wiley, 1999. 470 p.
2. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. Перевод с англ./ У. Уэндландт – М.: «МИР», 1978. – 526 с.
3. ДСТУ ISO 11357-4:2010. Пластмаси. Диференціальна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплоємності.