



The complex methods of investigation of heat exchange at crystallization and melting of selectively transparent materials in terms of changing of external heat influences, which include calorimetry of IR-currents, temperature taking, the heat conduction coefficient, ultrasound speed, are developed. The IR-methods of control of the melting and crystallization kinetics are approved. The data on measuring of integral current of IR-radiation, temperature, the heat conduction coefficient, ultrasound speed of the samples of working substances in terms of melting and crystallization are analysed.

В. Л. ДРАГУН, Н. И. СТЕТЮКЕВИЧ, В. Ф. ШЕВЦОВ, М. В. ХИЛЬКО,
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

УДК 543.42:621.373

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ИНФРАКРАСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Введение

Тепловое излучение сопровождает все теплофизические процессы и несет обширную информацию о свойствах и строении веществ и материалов. Поскольку фазовые превращения (ФП) сопровождаются генерацией и поглощением излучения, его можно использовать для научных и практических задач. Существующие проблемы измерений в данной области, связанные как с недостатками большинства приборов (инерционность, контакт с образцом, необходимость подготовки образцов), так и с методическими трудностями измерений (наличие скачков теплофизических свойств), приводят к необходимости разработки бесконтактных методов исследования, основанных на анализе излучения [1–5]. Методы, основанные на радиометрических измерениях, позволяют изучать промежуточные этапы ФП I и II рода, структурные изменения веществ в окрестности температур ФП. Предыдущие работы по детектированию излучения, сопровождающего ФП I рода в основном опирались на исследования прозрачных в ИК области веществ, тогда как большинство используемых в технологиях материалов являются поглощающими в диапазоне, где лежат частоты люминисценции при ФП I рода. В условиях прозрачной среды и минимальных энталпий плавления возможно использовать эмиссионные эффекты при кристаллизации для исследования кинетики отвердевания [6]. Слабо исследованными в данной области остаются процессы кристаллизации селективно прозрачных веществ водородными связями, которые представляют интерес для органической химии, теории жидкого состояния и физики переохлаждения [3]. Эти вещества имеют селективные спектры ИК поглощения и излучают избирательно. Еще одним важным аспектом исследования данных систем является процесс выделения скрытой теплоты в волне кристаллизации переохлажденной среды,

поскольку для аккумуляции теплоты широко применяются молекулы, образующие водородные связи (органические соединения, гидроксиды и соли щелочных металлов, кристаллогидраты). Практически отсутствуют работы по исследованию ИК поглощения в процессах плавления и предплавления.

Изложенные выше обстоятельства определили выбор объектов и методик исследования.

Методика эксперимента

Предложенная комплексная методика исследования ФП включает в себя контактную термометрию, измерения теплопроводности, скорости ультразвука и фотометрию интегрального потока ИК излучения поверхности образцов в условиях плавления и отвердевания.

В качестве средства измерения температуры в работе использовали цифровой контактный термометр ТК-5. В комплект прибора входит пять сменных зондов, предназначенных для измерения температуры жидких и сыпучих материалов, газообразных сред, поверхностей. Диапазон измеряемой температуры ТК-5 составляет -199 – $+1300$ °C при температуре окружающего воздуха -20 – $+45$ °C. Определение коэффициента теплопроводности выполнено на установке ИТ-3.

При применении контактных методов в теплофизике возникают трудности, связанные с инерционностью термодатчиков, их воздействием на объект исследования, теплоемкостью измерителя, утечкой теплоты через подводящие проводники, техническим сопротивлением контакта. Ошибки измерений возрастают с увеличением скорости нагрева или охлаждения, а особенно при фазовых и химических превращениях компонентов среды из-за скачков теплофизических свойств и выделения либо поглощения теплоты. Поэтому наряду с использованием контактных методов в работе использовали бесконтактные

методы исследования на основе ультразвуковых и инфракрасных измерений [7, 8].

Измерения сдвига скорости ультразвука на частоте 1 МГц при изменении температуры выполняли на лабораторной установке с использованием пьезокерамических преобразователей в кювете с рабочей длиной 40 мм с поддержанием рабочей температуры с помощью усовершенствованного термостата NBE через термостатируемую оболочку. В качестве величины сравнения скорости ультразвука выбрана скорость при температуре, соответствующей точке плавления рабочего вещества. Для измерения интегрального потока излучения с поверхности образцов веществ была разработана установка, включающая в себя измерительную ячейку, термостатируемую кювету, термостат, криогенный приемник излучения, блок питания и измерения, блок регистрации. Измерительная ячейка включала криогенный датчик ФСГ-22-3А2, обеспечивающий достаточно высокую чувствительность (500 В/Вт) и широкий диапазон приема (1000–4000 см⁻¹). Рабочая кювета представляла собой тонкостенный алюминиевый стакан сечением диаметром 27 мм, объем образцов, помещаемых в кювету, составлял до 8 см³. В процессе измерений кювета помещалась в дюар с термостатированной жидкостью (дистиллированная вода). С целью выявления изменений интегральной излучательной способности образцов на фоне излучения, обусловленного их нагревом, проводили калориметрию дифференциального потока ИК излучения в условиях фазовых превращений рабочих веществ с использованием дифференциальной калориметрической секции ИМО-2-2М с одновременным охлаждением двух стандартных кювет.

В качестве объекта исследования в работе были использованы вещества, имеющие относительно низкие температуры плавления (пентагидрат тиосульфата натрия). Это упрощает методику исследования и позволяет детектировать ИК излучение над тепловым фоном. Данное вещество имеет следующие физические свойства: бесцветные моноклинные кристаллы; $M=248,17$ а.е.м; $\rho=1715$ кг·м⁻³; $t_{пл}=48,5^\circ\text{C}$; $C_p^0=360,7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta H_{пл}=23,4$ кДж·моль⁻¹.

Методика исследования процессов кристаллизации рабочих веществ заключалась в охлаждении образца до рабочей температуры при контакте со стенкой кюветы, имеющей температуру ниже точки плавления данного вещества. В процессе измерений фиксировался поток ИК излучения с поверхности образцов. Начало кристаллизации имеет

характерный пик излучения, связанный с выделением скрытой теплоты. Аналогично осуществляли нагрев образцов до температуры, превышающей точку плавления. Методика дифференциальных измерений состояла в использовании кюветы сравнения. Такие же измерения проводили при плавлении образцов в условиях их одновременного нагрева. Для выделения потока теплового излучения использовали ИК фильтры на основе германия и бромата калия.

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты измерений интегрального потока ИК излучения пентагидрата тиосульфата натрия в процессах плавления и кристаллизации в условиях внешнего теплообмена при $t_{нагр}=60^\circ\text{C}$, $t_{охл}=20^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1, а, б. По результатам измерений потока ИК излучения следует отметить замедление его роста в начале процесса плавления. Отмечена генерация ИК излучения в процессе кристаллизации. Переохлажденное состояние при $t_{охл}=13^\circ\text{C}$ вызывает более резкий всплеск излучения, определяемый объемной скоростью кристаллизации. Наблюдается ярко выраженный пик, однако не достигающий начального теплового потока излучения (в отличие от температурного пика), что говорит о сильном поглощении излучения в объеме. При отсутствии переохлаждения пик излучения на кривой охлаждения «размывается» и исчезает в условиях равновесной кристаллизации. Рост потока теплового излучения в начале кристаллизации нельзя объяснить только изменением оптических

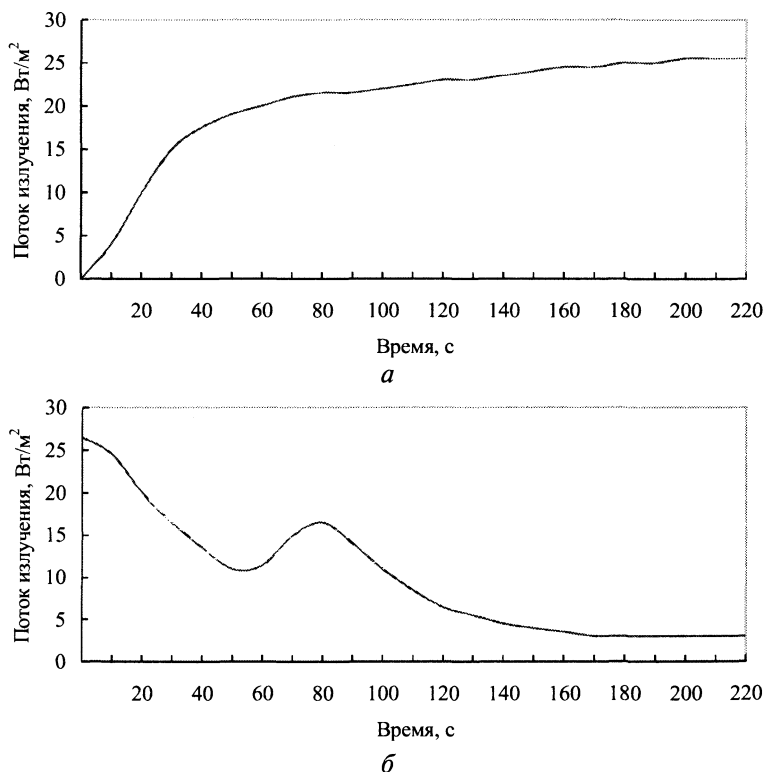


Рис. 1. Зависимость интегрального потока ИК излучения поверхности образца пентагидрата тиосульфата натрия от времени в процессе плавления

свойств поверхности при образовании новой фазы, поскольку кривая после завершения кристаллизации возвращается к исходной зависимости. Уменьшение темпа роста потока ИК излучения в начале плавления также нельзя объяснить только изменением оптических свойств поверхности при образовании новой фазы.

Результаты измерений температуры поверхности образца в процессе плавления и кристаллизации показаны на рис. 2, а, б. Из рисунка видно, что температура отслеживает динамику кристаллизации со значительным искажением из-за наличия тепловой инерции образца и скачков λ_T , C_p при фазовых превращениях.

Для выявления доли скрытых теплот, уносимой неравновесным ИК излучением, проводилась дифференциальная калориметрия излучения. Дифференциальные измерения позволяют выделить неравновесную часть потока излучения и провести измерения ее энергии. С данной целью исследовалась эволюция потока ИК эмиссии методом сравнения с эталонной системой, испытывающей фазовый переход одновременно с рабочим веществом в идентичных условиях. Данные измерений, полученные при охлаждении, представлены на рис. 3 в виде зависимости дифференциального потока излучения от времени. По суммарной площади пика можно оценить энергию надтеплого потока излучения, которая составила 2,48 Дж/моль.

Фазовое состояние образца контролировали по данным измерений сдвига скорости ультразвука (рис. 4). Следует отметить стабилизацию скорости ультразвука в окрестности точки плавления пентагидрата тиосульфата натрия, что возможно использовать для исследования плавления и кристаллизации бесконтактными методами. Экспериментальные результаты измерений коэффициента теплопроводности образца, выполненные на установке ИТ-3, приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что при плавлении происходит резкое изменение его значения от 0,18 до 0,12 Вт·м⁻¹·К⁻¹, что сопровождается также изменением скорости ультразвука.

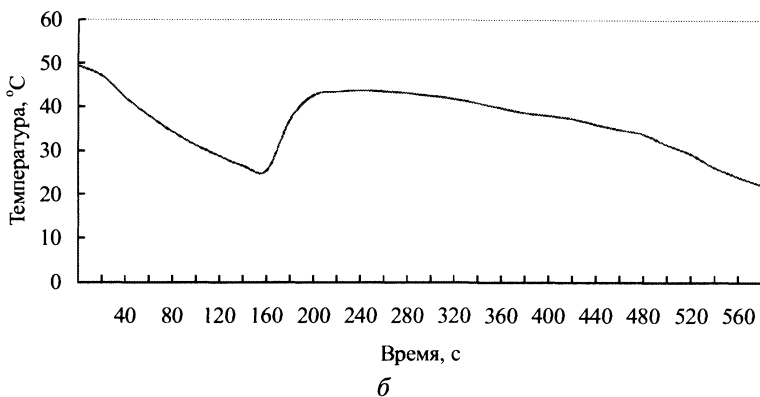
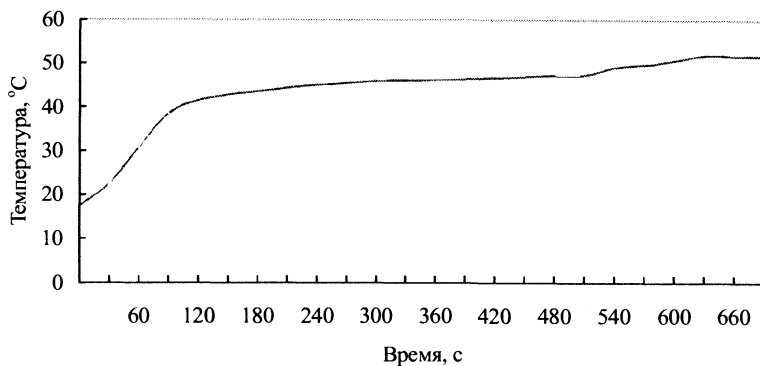


Рис. 2. Зависимость температуры поверхности образца пентагидрата тиосульфата натрия от времени в условиях плавления

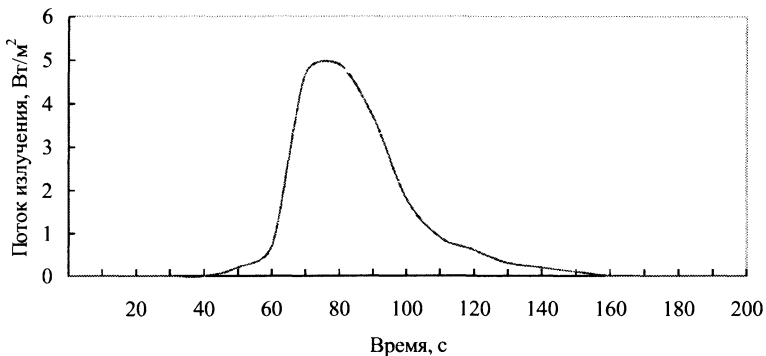


Рис. 3. Зависимость дифференциального потока ИК излучения поверхности образца пентагидрата тиосульфата натрия от времени в процессе кристаллизации

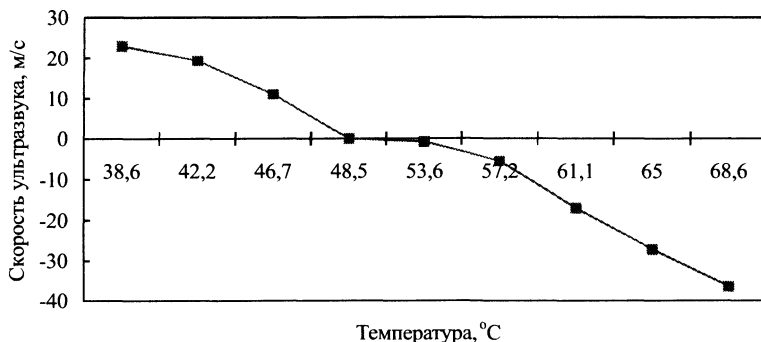


Рис. 4. Зависимость относительной скорости ультразвука в образце пентагидрата тиосульфата натрия от температуры

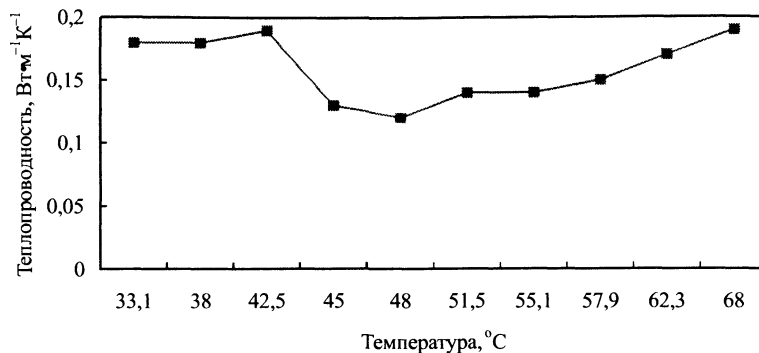


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности образца пентагидрата тиосульфата натрия от температуры

Выводы

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

разработана и апробирована комплексная методика исследования фазовых превращений в условиях ФП I рода, включающая в себя контактные и бесконтактные методы измерений;

выполнены измерения потока ИК излучения, температуры, коэффициента теплопроводности, скорости ультразвука рабочего вещества в условиях плавления и кристаллизации при изменении внешних тепловых воздействий;

данные измерений интегрального потока ИК излучения в процессах плавления и отвердевания рабочих веществ выявляют взаимосвязь внешнего теплообмена с характером ИК эмиссии;

энергия ИК излучения в процессе выделения скрытых теплот при кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия составляет незначительные величины в сравнении с энтальпиями плавления;

при плавлении происходит стабилизация скорости ультразвука в образце, что также сопровождается скачком коэффициента теплопроводности.

Работа финансирована БФФИ (грант Т03-322).

Литература

1. Карпов С.В., Краевский Т.А. Спектры комбинационного рассеяния и фазовые переходы в кристалле кислого сульфата калий-лития // ФТТ. 1995. Т.37, №8. С. 2257-2261.
2. Петров В. А., Чернышев А. П. Быстрое затвердевание расплава $ZrO_2 - 18 \text{ мол. \% CaO}$ // ТВТ. 1999. 37, №4. С. 565- 572.
3. De Heer M.I. Poly methoxy phenols in solution: OH bond dissociation enthalpies, structures and hydrogen bonding // J.Org. Chem. 1999. Vol. 64, N.19. P. 6969-6975.
4. Майникова Н.Ф., Балашов А.А., Чех А.С. Теплофизический метод контроля структурных превращений в полимерных материалах // VII науч. конф. ТГТУ. Тамбов: Изд-во ТГТУ. 2002. Ч.1. С. 55-56.
5. Быкова С.В., Голышев В.Д., Гоник М.А. и др. Погрешность измерения переохлаждения межфазной границы оптическим пирометром // X Рос.конф. по теплофизическим свойствам вещества. Казань, 30 сент.-4 окт. 2002 г. Казань. 2002. С. 280-283.
6. Kobayashi M., Nagino T., Tsukada T. et.al. Effect of internal radiative heat transfer on interface inversion in Czochralsky crystal growth of oxides // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 235, N. 1-4. P. 258-270.
7. Драгун В.Л., Стетюкевич Н.И. ИК-излучательные характеристики кристаллогидратов в области плавления и кристаллизации // Тепломассобмен ММФ 2000: Тр. IV Минского междунар. форума по тепломассобмену. Мн., 22-26 мая 2000 г. АНК ИТМО НАН Беларуси. Мн., 2000. Т.2: Радиационный и комбинированный теплообмен. 2000. С.121-124.
8. Драгун В.Л., Стетюкевич Н.И. Влияние кристаллизации и плавления на характеристики ИК-излучения веществ в области температур 300-330К // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1999. №4. С. 134-136.