

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ АКТИВНОСТИ ФТОРУГЛЕРОДОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

Побережский С. Ю., Симанков Д. С.

ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4), pegasds1@mail.ru

Измерены тепловые активности фторуглеродных соединений при температурах от 193 °К до 500 °К при атмосферном давлении импульсным методом. Измерительный датчик выполнен в виде зонда, состоящего из стекла и напылённого резистивного элемента – никеля, толщиной 1200 Å. Длительность импульсов была в диапазоне 10–100 мс в зависимости от объекта исследования для обеспечения условия прозрачности среды. Измерительный датчик выполнен в виде зонда, состоящего из стекла и напылённого резистивного элемента – никеля, толщиной 1200 Å. Длительность импульсов была в диапазоне 10–100 мс в зависимости от объекта исследования для обеспечения условия прозрачности среды. Погрешность измерений оценена в 3 %.

Ключевые слова: фторуглероды; тепловая активность; импульсный метод; экспериментальные исследования.

MEASUREMENT THERMAL ACTIVITY OF FLUOROCARBONS OF THE PULSE METHOD

Poberegsky S. Y., Simankov D. S.

Federal government budgetary institution of higher education "Moscow Aviation Institute (a national research university)", Moscow, Russia (125993, Moscow, Volokolamskoe highway, 4), pegasds1@mail.ru

Measured the thermal activity of fluorocarbon compounds at temperatures from 193 °K to 500 °K at atmospheric pressure pulse method. The sensor is designed as a probe consisting of a glass and sputtered resistive elements - nickel, a thickness of 1200 Å. The pulse duration was in the range 10–100 ms, depending on the object of study in order to ensure conditions of transparency of the medium. The calculation of radiative corrections on the heat transfer does not exceed 0.5%. In addition, corrections were calculated: the contact resistance, the effect of thermal inertia and geometric dimensions of the sensor. The measurement errors is estimated at 3%.

Key words: fluorocarbon compounds; thermal activity; pulse method; experimental studies.

Введение

Жидкие перфторуглероды широко применяются в промышленности. Обычно их используют как низкотемпературные хладагенты в промышленных холодильных установках. Кроме этого, они нашли своё применение как гидравлические жидкости и смазочные масла, благодаря своим теплофизическим и диэлектрическим свойствам.

Фторуглеродные соединения используются и в медицине. Например, перфтороктан (ф-октан) используют при операциях на глазах: для расправления сетчатки при помощи силиконового масла хорошо растворяются оставшиеся капельки расправляющей жидкости в силиконовом масле, в состав которого входит перфтороктан, ввиду его исключительной биологической совместимости с ним. Из-за высокой степени физической и химической стабильности ф-октан хорошо подходит для эндофотокоагуляции и криотерапии [6]. Перфторполиэфиры (PFPEs) представляют интерес для биологии и медицины как класс

переносчиков кислорода. В этой работе были измерены тепловые активности различных фторуглеродов.

Метод нагреваемой проволоки в настоящее время широко распространён для исследования теплопроводности жидкостей [1,2,5,6]. Его сущность состоит в регистрации роста температуры зонда, погруженного в исследуемую жидкость, в зависимости от времени, отсчитываемого с начала действия импульса тока. Тепловая активность ε определяется в соответствии с соотношением:

$$\Delta\dot{Q} = \frac{2q_s}{\sqrt{\pi}(\varepsilon_i + \varepsilon_k)}(\sqrt{t} - \sqrt{t_0}) \quad (1)$$

где q_s – тепловой поток от плоского источника, Вт/м²; t – время, с; ε_i и ε_k – тепловые активности исследуемой среды и подложки соответственно, Дж/мКс^{1/2}, t_0 и t – время начала и время окончания действия прямоугольного импульса тока от установки, с.

Достоинствами метода являются высокая точность, быстроедействие, относительная простота и миниатюрность измерительной ячейки. Существенно, что при измерениях в пределах 0,1 с метод дает информацию о чисто молекулярной, не искаженной радиационным переносом тепловой активности.

Методика экспериментов

Реализация применённой методики описана в работе [5]. Экспериментальные исследования основаны на использовании мостовой компенсационной схемы (рис.1), на которую с генератора подаются прямоугольные импульсы постоянного напряжения заданной длительности и скважности. Для индикации сигнала с моста используется осциллограф.

В противоположные плечи моста включаются два зонда: измерительный с начальным сопротивлением R_{i0} и компенсационный с начальным сопротивлением R_{k0} . Зонды выполнены в виде плоских металлических полосок, размещенных на диэлектрической подложке.

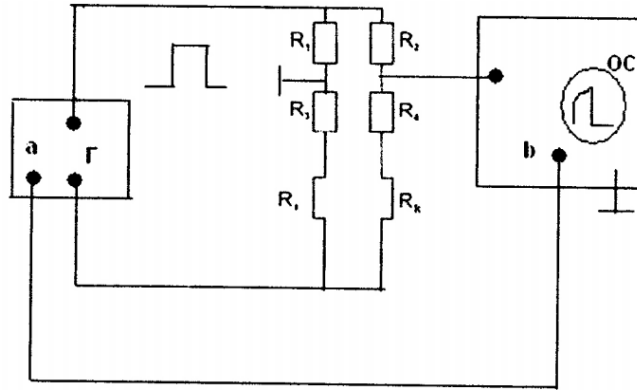


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Пусть в исходный момент времени t_0 на мост подается напряжение U_0 , такое, что резистивные элементы датчиков нагреваются и меняются их сопротивления. Электрический сигнал с измерительных точек моста равен:

$$e = U_0 \left(\frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} - \frac{R_2}{R_2 + R_4 + R_{k0}} - \frac{R_1 \delta R_i}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^2} + \frac{R_2 \delta R_k}{(R_2 + R_4 + R_{k0})^2} + \frac{R_1 \delta R_i^2}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^3} - \frac{R_2 \delta R_k^2}{(R_2 + R_4 + R_{k0})^3} + \dots \right) \quad (2)$$

Мост предварительно устанавливается на начальное сопротивление:

$$\frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} = \frac{R_2}{R_2 + R_4 + R_{k0}} \quad (3)$$

Поэтому можно формулу (2) преобразовать в:

$$e(t) = \frac{U_0 R_1^2}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^2} \left\{ \left[-\frac{\delta R_i(t)}{R_1} + \frac{\delta R_k(t)}{R_2} + \frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} \left[\left(\frac{\delta R_i(t)}{R_1} \right)^2 - \left(\frac{\delta R_k(t)}{R_2} \right)^2 \right] + \dots + \frac{R_1}{(n-1)!(R_1 + R_3 + R_{i0})^{n-1}} \left[\left(\frac{\delta R_i(t)}{R_1} \right)^n - \left(\frac{\delta R_k(t)}{R_2} \right)^n \right] \right] \right\} \quad (4)$$

Отсюда следует, что при условии

$$\frac{\delta R_i(t)}{R_1} = \frac{\delta R_k(t)}{R_2} \quad (5)$$

переменный сигнал скомпенсирован во времени ($e(t)=0$). Характерно, что компенсация осуществляется не только для первых членов разложения (2), но и для последующих. Последовательное осуществление баланса на начальные сопротивления (условие (3)) и компенсации переменной составляющей сигнала (условие (5)) представляет собой полный баланс мостовой схемы. Ячейка с измерительным зондом находится в термостате, температура которого меняется в ходе эксперимента. Компенсационный зонд помещается в сосуд с вазелиновым маслом и термостатируется при 0°C .

Если мост был сбалансирован в двух случаях, когда зонд был в эталонной жидкости при начальной температуре (до подачи греющего импульса), температуре T_0 , и в исследуемой жидкости при температуре T , то справедливо равенство:

$$\frac{\Delta R_i(t, \dot{\theta}) - \Delta R_i(t_0, \dot{\theta})}{R_1(\dot{\theta})} = \frac{\Delta R_{i\dot{\theta}}(t, \dot{\theta}_0) - \Delta R_{i\dot{\theta}}(t_0, \dot{\theta}_0)}{R_{i\dot{\theta}}(\dot{\theta}_0)} \quad (6)$$

Это равенство можно переписать таким образом:

$$\left(\frac{dR_i}{dT} \right)_{\dot{\theta}} \frac{\Delta T_i(t, \dot{\theta}) - \Delta T_i(t_0, \dot{\theta})}{R_1(\dot{\theta})} = \left(\frac{dR_i}{dT} \right)_{T_0} \frac{\Delta T_{i\dot{\theta}}(t, \dot{\theta}_0) - \Delta T_{i\dot{\theta}}(t_0, \dot{\theta}_0)}{R_{i\dot{\theta}}(\dot{\theta}_0)} \quad (7)$$

Приняв зависимость сопротивления R_i от температуры в виде:

$$R_i = R_i(\dot{\theta}_0) \left(1 + \alpha(T - \dot{\theta}_0) + \beta(T - \dot{\theta}_0)^2 \right), \quad (8)$$

а для $R_{i\dot{\theta}}$ поскольку оно находится в термостатированном состоянии:

$$R_{i\dot{\theta}} = R_{i\dot{\theta}}(\dot{\theta}_0) \left(1 + \alpha(T - \dot{\theta}_0) \right) \quad (9)$$

Получим после вычислений:

$$\left(\frac{dR_i}{dT}\right)_{\dot{O}} = R_i(\dot{O}_0)(\alpha + 2\beta(T - \dot{O}_0)) \text{ и } \left(\frac{dR_i}{dT}\right)_{T_0} = R_i(\dot{O}_0)\alpha \quad (10)$$

Подставляя эти выражения (10) в (7) и учитывая из (1) следующее равенство $\Delta T_i - \Delta T_0 = \frac{q_s}{\sqrt{\pi}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}(\sqrt{t} - \sqrt{t_0})$, получим [3] искомое соотношение для расчёта тепловой активности исследуемого вещества:

$$\varepsilon_i(T) = (\varepsilon_k(T_1) + \varepsilon_{k\dot{Y}\dot{O}}(T_1)) \left(\frac{R_{i\dot{Y}\dot{O}}(t)}{R_i(t)}\right)^3 \frac{R_i(t)}{R_{i\dot{Y}\dot{O}}(t)} - \varepsilon_k(T_2) \quad (11)$$

Здесь $\varepsilon_k(T_1)$ – тепловая активность подложки (поликора) при температуре, достигнутой при длительности задержки t и при контакте с эталонной жидкостью (толуолом); $\varepsilon_k(T_2)$ – такая же характеристика, но при контакте с исследуемым веществом; $\varepsilon_{k\dot{Y}\dot{O}}(T_1)$ – тепловая активность толуола при температуре, достигнутой при длительности задержки; $R_{i\dot{Y}\dot{O}}(t)$ – сопротивление измерительного датчика при контакте с толуолом; $R_i(t)$ – сопротивление измерительного датчика, помещенного в исследуемую жидкость.

Исследуемая жидкость помещалась в цилиндрическую полость колбы постоянного объема. В полость ввинчивалась металлическая пробка с изолированными токоотводами, к которым приваривалась проволока. Использовались два идентичных датчика для минимизации погрешностей вычислений, связанных с теплоёмкостью датчиков и их геометрическими размерами: один постоянно в термостатированной колбе с вазелиновым маслом, а второй в исследуемых жидкостях. Перед началом измерений жидкость охлаждалась.

Динамический режим измерений возможен вследствие различия скоростей нагрева всей жидкости в целом вместе с ампулой и нагревателем и зондируемого слоя в импульсе. Например, при скорости общего нагрева 10 К/мин отношение скоростей составляет величину около 10^{-4} .

В качестве зонда использовали напылённый никель на стекло толщиной 1200 Å°. Резистивная дорожка имела длину $2 \cdot 10^{-2}$ м и ширину 10^{-3} м. Длительность импульса должна удовлетворять условию прозрачности среды: $l_{\text{эфф}} \ll l$, где l – средняя длина свободного пробега электрона, $l_{\text{эфф}} = (2/\sqrt{\pi}) \cdot \sqrt{a\tau}$ – эффективная глубина проникновения температурного поля в исследуемую жидкость. Отсюда следует, что условия прозрачности выполняются при длительности импульса $\tau \leq 0,1$ с. Поправка на радиационный перенос тепла не превосходит 0,5 %. Дополнительно рассчитывались поправки: на контактное сопротивление, влияние тепловой инерции и геометрические размеры измерительного датчика по известным формулам из работы [5, 8]. Погрешность измерения ε оценена в 3 %.

Результаты исследования. Относительным методом иррегулярного режима в импульсном варианте авторами были получены экспериментальные данные по ε жидких фторуглеродов. Из литературы [1,7] известно, что эффект полупрозрачности зависит от температуры. Влияние давления на радиационную составляющую теплопроводности не велико. Поэтому жидкости были исследованы при атмосферном давлении в широком диапазоне температур ($T=193-500^\circ\text{K}$) с шагом 20° . Результаты измерений были аппроксимированы степенными зависимостями и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Полиномы, аппроксимирующие экспериментальные данные по тепловой активности ряда фторорганических соединений

Соединение	T, °K	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, Дж/(мКс ^{1/2})
C ₈ F ₁₈	263-463	$-10^{-7}T^2 - 10^{-4} \cdot T + 0,1471$
C ₉ F ₁₇ OCH ₃	213-500	$-2 \cdot 10^{-7}T^2 + 7 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,1113$
C ₅ F ₁₂ O	213-473	$-2 \cdot 10^{-7}T^2 + 10^{-5} \cdot T + 0,1209$
[CF ₃ O-(CF ₂ O) ₃ -CF ₂] ₂	223-473	$-6 \cdot 10^{-7}T^2 + 0,0003 \cdot T + 0,0933$
[CF ₃ O-(CF ₂ O) ₁ -CF ₂] ₂	193-500	$-6 \cdot 10^{-7}T^2 + 0,0003 \cdot T + 0,087$
[CF ₃ O-(CF ₂ O) ₅ -CF ₂] ₂	213-500	$-6 \cdot 10^{-7}T^2 + 0,0003 \cdot T + 0,0982$

Для проверки надёжности экспериментальной установки были выполнены измерения молекулярной ε толуола, которые удовлетворительно (в пределах суммарной погрешности измерений) согласуются с литературными данными [1,7].

Выводы. Экспериментально изучена тепловая активность импульсным методом ряда фторорганических соединений. Полученные данные обобщены в полуаналитические зависимости.

Список литературы

1. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Тоцкий Е. Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоиздат, 1990. 352 с.
2. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
3. Дроздов С. А., Салохин В. Ф. Импульсный разогрев пластины конечной ширины на границе раздела двух сред // Инженерно-физический журнал. 1972. Т.22, № 6. С.1118-1120.
4. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
5. Спириин Г. Г. Кратковременные измерения в стадии иррегулярного теплового режима и диагностика теплофизических свойств диэлектрических веществ и материалов на их основе: дисс... докт. техн. наук. М.,1986. 390 с.
6. Фирма по производству сверхчистых биологических материалов. [Germany]. URL: <http://www.fluoron.de/index.php?myID=25&sprache=ru> (дата обращения: 01.06.2012).
7. Vargaftik N. B., Filippov L. P., Tarzimanov A. A., Totskii E. E. Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases. CRC Press. Boca Raton. Ann Arbor; London; Tokyo, 1994. 358 p.
8. Габитов Ф. Р. Теплофизические свойства органических жидкостей в широком диапазоне температур, не искаженные радиационным теплопереносом: дис... д-ра техн. наук. Казань, 2000. 535 с.

Рецензенты:

Спириин Геннадий Георгиевич, д.т.н., профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва.

Камзолов Сергей Константинович, д.т.н., профессор кафедры «Физика» Московского государственного технического университета гражданской авиации (МГТУ ГА), г. Москва.