

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛА И КИНЕТИКИ
ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ**

В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

Описывается способ измерения тепловыделения в конденсированной фазе. Исследуемое вещество, нанесенное на металлическую пластину, почти мгновенно при помощи электрического тока нагревается до нужной температуры, поддерживаемой затем в течение опыта на одном уровне. В опыте измеряются количество тепла, выделяемое (или поглощаемое) в ходе химической реакции, а также скорость тепловыделения (или поглощения тепла).

Приводятся некоторые данные для пироксилена.

Измерения тепловыделения при температурах выше двухсот градусов наталкиваются на значительные трудности. Они связаны с большой скоростью химических процессов, с одной стороны, и с низкими значениями тепло- и температуропроводности порохов, с другой. Последнее ставит принципиальный предел по температуре, выше которого невозможно получить сведения о кинетике химического процесса, даже имея безынерционную аппаратуру, во-первых, из-за невозможности нагреть некоторую конечную массу вещества достаточно быстро (т. е. избежав при этом его химического изменения), и, во-вторых, из-за невозможности передачи выделяющегося тепла измерительному элементу.

В данной работе описывается импульсная методика измерения скорости тепловыделения и суммарного количества тепла в *k*-фазе порохов и ВВ при высоких температурах. Исследуемое вещество наносится очень тонким слоем на внутренние стороны двух титановых пластин, сложенных вместе. Такой пакет импульсно нагревается электрическим током до требуемой температуры. За это время исследуемое вещество не испытывает заметного химического превращения. Далее через пакет пропускается постоянный ток *I*, компенсирующий теплопотери в окружающую среду. Вещество начинает реагировать, выделяя (или поглощая) тепло, вызывающее подъем (спад) температуры, который измеряется по изменению сопротивления пакета. Из-за малой толщины слоя вещества температура его в течение всего времени равна температуре подложки. По изменению температуры пакета из-за химического превращения вещества рассчитывается скорость тепловыделения (поглощения). Изменение температуры (полезный сигнал *t*) определяется путем нагрева пакета дважды: с веществом (основной нагрев) и затем без вещества (холостой нагрев).

Для выбранных размеров пластин (толщина *d* = 40 мк, длина *L* = 30 см) теплопотери в концы не превышают долей процента от величины теплопотерь с боковой поверхности. Поэтому уравнение теплового баланса для пакета имеет следующий вид:

$$(1 + \varphi) \frac{dT}{d\tau} = \frac{I^2 \Pi (1 + \beta T_0)}{c} - \frac{\alpha F - \beta \Pi I^2}{c} (T - T_0) + \frac{q}{c} \quad (1)$$

с начальным условием $T = T_1$ при $\tau = 0$.

Здесь *T* — температура пакета; T_1 — температура, достигнутая в результате импульсного нагрева; T_0 — температура окружающей среды; τ — время, отсчитываемое от момента окончания импульсного нагрева; *I* — сила тока; α — коэффициент теплообмена; *q* — скорость тепловыделения химическими реакциями; φ — отношение теплоемкости исследуемого вещества к теплоемкости пакета; Π — электрическое сопротивление пакета при 0°С; β — его температурный коэффициент сопротивления; *F* — площадь боковой поверхности; *c* — теплоемкость пакета.

Для холостого опыта (когда $q = 0$ и $\varphi = 0$) решение имеет вид

$$T_2 - T_0 = (T_* - T_0) + D e^{-k\tau} \quad (2)$$

$$k = \frac{\alpha F - \beta \Pi I^2}{c}, \quad T_* - T_0 = \frac{\Pi I^2 (1 + \beta T_0)}{\alpha F - \beta \Pi I^2}, \quad D = T_1 - T_* \quad (3)$$

Как видно из решения (2), температура пакета с течением времени стремится к некоторому стационарному значению T_* с постоянной времени $1/k$. Дифференциальное уравнение, описывающее изменение во времени полезного сигнала *t*, будет разностью уравнений (1) для основного и холостого нагревов

$$\frac{dt}{d\tau} + \frac{k}{1 + \varphi} t = \frac{q}{c(1 + \varphi)} - \frac{\varphi}{1 + \varphi} \frac{dT_2}{d\tau} \quad \text{при } \tau = 0, \quad t = -t_0 \quad (4)$$

Экспериментальная скорость тепловыделения q_1 определяется из упрощенного уравнения (4), в котором полагается $\varphi = 0$

$$\frac{dt}{d\tau} + kt = \frac{q_1}{c} \quad (5)$$

Анализ возникающих при этом ошибок показал следующее: а) для уменьшения погрешности в экспериментах следует выполнить условие $D = t_0$; б) в предположении, что условие а) выполнено, относительная погрешность в скорости тепловыделения и количестве тепла для большинства практически важных случаев не превышает $0.5 \varphi_0$, за исключением начального периода. Если для времен $\tau \leq (0.5 \div 1) \tau_1$, где τ_1 — время реакции, при вычислении q_1 и Q_1 учитывать начальную теплоемкость исследуемого вещества, то исключение устраняется.

Из экспериментов для пакета из титановых пластин толщиной 40 мк в вакууме найдено, что темп выравнивания $k = (7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. При увеличении давления от 0.05 до 1 мм рт. ст. изменение k не выходит за указанные выше пределы. За положение нулевой линии берется значение полезного сигнала, соответствующее времени большему чем $5.3 / k$ после окончания заметного химического превращения.

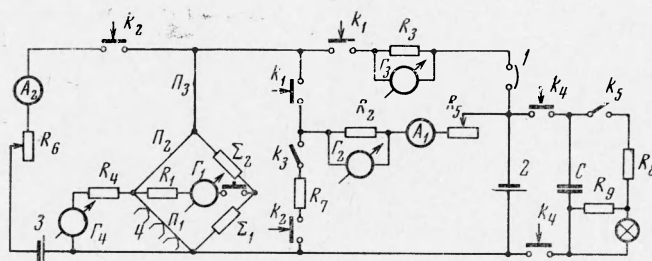
Однородный прогрев по толщине за время импульсной стадии достигается применением достаточно тонких слоев. Время выравнивания температуры по толщине слоя оценивается из формулы [1]

$$\tau_* \approx \frac{\delta^2}{\mu_1^2 a} \approx \frac{\delta^2}{10a}$$

Здесь $\mu_1 = \pi$ — первое собственное значение первой краевой задачи для одномерного случая, a — температуропроводность, δ — толщина слоя. Применительно к коллоидным порошкам ($a \approx 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{сек}$ [2]) для толщины 10 и 1 мк соответственно $\tau_* \approx 10^{-4} \text{ сек}$ и $\tau_* \approx 10^{-6} \text{ сек}$. Для титановых пластин ($a \approx 6.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{сек}$ [3,4]) толщиной 40 мк $\tau_* \approx 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$.

Перегрев вещества в ходе термического разложения исключается применением тонких слоев, благодаря чему критическая температура теплового взрыва значительно повышается. В частности, для пироксилина толщиной 10 и 1 мк критическая температура равна соответственно 310 и 390 °С (для $E = 48500 \text{ кал} / \text{мол}$, $Q \cdot z = 4.23 \cdot 10^{21} \text{ кал} / \text{г} \cdot \text{сек}$ [5], $\gamma = 1.3 \text{ г} / \text{см}^3$), а перегрев наружной поверхности пленки относительно подложки при $T = 300^\circ \text{С}$ получается соответственно 2.9 и $5.4 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ \text{С}$.

Было найдено, что на расстоянии 11 см от центра пакета длиной 30 см спад температуры не превышает 4°С для $T_* = 300^\circ \text{С}$, $T_0 = 25^\circ \text{С}$. Такая длина рабочего участка и рекомендуется в качестве рабочей.



Фиг. 1

Принципиальная электрическая схема установки изображена на фиг.1. Измерение полезного сигнала t производится по сопротивлению пакета Π_1 (на пластины которого перед основным нагревом наносится исследуемое вещество) с помощью мостовой схемы, составленной из двух одинаковых пакетов Π_1 и Π_2 и двух одинаковых сопротивлений Σ_1 и Σ_2 . Контролируемый импульсный нагрев осуществлялся с помощью расплавляющихся медных проволочек I [6], пережигаемых при замыкании ключа K_1 . Электрическая схема питается от батареи стартерных аккумуляторов Z емкостью не ниже $100 \text{ а} \cdot \text{ч}$ с общим напряжением $282 - 324 \text{ в}$. Подключение параллельно аккумуляторам батареи электрометрических конденсаторов C марки «ЭФ» позволяет сократить время нагрева. При переходе с одного диаметра проволочек на другой, температура изменяется дискретно. Промежуточные значения температуры реализуются благодаря контролируемому предварительному подогреву калориметрических пакетов электрическим током от аккумуляторной батареи Z через регулировочный реостат R_6 .

После переуплавления проволоочки через мост течет измерительный ток, установленный перед опытом с помощью реостата R_5 при замкнутых ключах K_2 и K_3 (сопротивление R_7 приблизительно равно сопротивлению мостовой ячейки вместе с Π_3 при рабочей температуре). В ходе опыта измерительный ток регистрируется гальванометром Γ_2 .

В общем случае мост неуравновешен. Разность сопротивлений пакетов Π_1 и Π_2 вычисляется по формуле

$$\Pi_1 - \Pi_2 = \Delta = [2(r_1 + R_1) + \Sigma] \frac{R_5 S_2 h_1}{r_2 S_1 h_2} \quad (6)$$

которая выведена из известной формулы для тока в диагонали моста [7] для условий $\Pi \ll \Sigma$ и $\Sigma_1 = \Sigma_2 = \Sigma$, выдержанных с хорошей точностью. Здесь r_i , S_i , h_i — внутреннее сопротивление, чувствительность и отклонение «зайчика» i -го гальванометра на осциллографной ленте соответственно. Полезный сигнал t пропорционален разности величин Δ основного и холостого опытов. Коэффициент пропорциональности $1/\beta\Pi$.

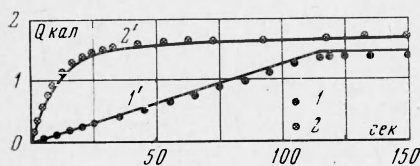
При проведении опытов в вакууме последовательно с мостовой ячейкой включается пакет Π_3 (аналогичный пакетам Π_1 и Π_2), на который перед холостым нагревом наносится навеска вещества, равная навеске пакета Π_1 . Применение такого пакета позволяет сохранить одинаковыми условия теплообмена в холостом и основном опытах.

Контроль изменения давления осуществлялся специальным вакууметром сопротивления с чувствительным элементом из вольфрамовой проволоки диаметром 5 мк. В качестве материала для калориметрических пластин был выбран титан, как обладающий низкой теплопроводностью и большим удельным сопротивлением [3,4].

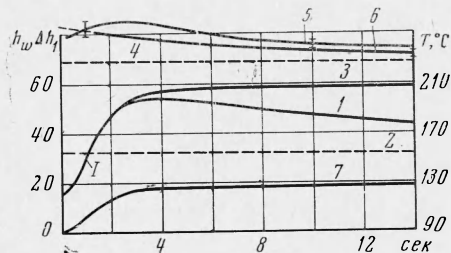
Температура пакета измеряется по сопротивлению пакета Π_1 (гальванометр Γ_4) и показаниям 4 ÷ 5 ленточных термопар «манганин-константан» 4, наклеенных перпендикулярно длине пакета на слой вещества термостойким полимером (поли-[2,2-бис(4'-метокси-3'-этинилфенил)-пропан¹]).

Термопары изготовлялись электросваркой из проволочек диаметром 20 мк и затем прокатывались на вальцах до толщины 5 ÷ 6 мк. Погрешность измерения температуры равна 2—3%.

Все сигналы регистрировались с помощью 12-канального шлейфового осциллографа Н-105 [8]. Проверка метода была осуществлена в опытах по измерению джоулева тепла, выделяющегося в нагревателе, наклеенном вместо исследуемого вещества на внутренние стороны пластин пакета. Нагреватель представлял константановую ленточку толщиной 6 мк, полученную прокаткой из проволоки диаметром 20 мк. Ленточка располагалась зигзагообразно, перекрывая всю ширину. Сложный ход давления осуществлялся с помощью пленок пироксиллина, нанесенных на пакет Π_3 перед основным и холостым нагревами.



Фиг. 2



Фиг. 3

На фиг. 2 показаны результаты измерений при пропускании через нагреватель постоянного (точки 1) и изменяющегося во времени тока (точки 2). Сравнение их с выделившимся в нагревателе джоулевым теплом (кривые 1' и 2') позволило оценить погрешности измерений количества тепла и скорости тепловыделения. Обработка результатов большого количества опытов показала, что указанные погрешности не превышают 5—7 и 10—15% соответственно.

Были проведены опыты на пироксиллине. Пленка пироксиллина толщиной ~ 1 мк и весом 12.2 мг получалась вытягиванием с постоянной скоростью калориметрических пластин из раствора пироксиллина в ацетоне с последующим высушиванием в сухой атмосфере над P_2O_5 . Излишки пироксиллина смывались ваткой, смоченной в ацетоне. Остаточный растворитель из пленки (~2% по весу) удалялся перед опытом прогреванием пластины с пленкой при 160° С в вакууме в течение 1 мин. На фиг. 3 представлены результаты одного из таких опытов, проведенного при температуре 250—260° С и давлении $0.05 < p < 0.5$ мм рт. ст. Здесь 1 — полезный сигнал в мм отклонения зайчика первого гальванометра; 2 — положение нулевой линии; 3 — полезный сигнал в мм после

¹ Занина А. С., Котляревский И. Л., Гусенкова Н. М., Соколов И. Е., Черепов Е. Н. Авторское свидетельство № 180197 от 29.III.1965.

обработки по уравнению (5) (переводной множитель $M = 3.0 \text{ кал/г}\cdot\text{мм}$); 4 — предельное значение, к которому стремится кривая 3; 5 — средняя температура T в основном нагреве; 6 — средняя температура в холостом нагреве; 7 — изменение давления в основном нагреве по записи вольфрамового вакуумметра в мм отклонения на осциллограмме.

Величина теплового эффекта, полученная в этом опыте, $\sim 160 \text{ кал/г}$. Это приблизительно в 1.5—2 раза больше приведенного в [9]. Скорость тепловыделения при глубине разложения $\eta = 0.25$ (точка 1 на фиг. 3) равна $\sim 70 \text{ кал/г}\cdot\text{сек}$. Температура в этот момент была 254°C . Для сравнения укажем, что скорость тепловыделения при 250°C , полученная с помощью методик зажигания, равна 30 и 80 $\text{кал/г}\cdot\text{сек}$ [5].

Авторы благодарны И. Л. Котляревскому и А. С. Заниной за любезное представление полимеров.

Поступила 2 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., Гостехиздат, 1952, стр. 127, 139.
2. Аристова З. И., Лейпунский О. И. О прогреве поверхности горящего пороха. Ж. физ. хим., 1946, т. 20, вып. 11, стр. 1391.
3. Чиркин В. С. Теплопроводность промышленных материалов, М., Машгиз, 1962, стр. 179.
4. Справочник по электротехническим материалам. М.—Л., Госэнергоиздат, 1960, т. 2.
5. Григорьев Ю. М., Лисицкий В. И., Мержанов А. Г. О воспламенении конденсированных веществ в нагретом газе. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, № 4, стр. 512.
6. Александров В. В., Морозов В. Г. Применение расплавляющихся проволочек для нагрева проводников за короткий интервал времени. Ж. физ. хим., 1968, т. 42, вып. 8, стр. 2128.
7. Темников Ф. Е., Харченко Р. Р. Электрические измерения неэлектрических величин. М., Госэнергоиздат, 1948, стр. 72.
8. Шкурин Г. П. Справочник по новым электроизмерительным приборам. М., Воениздат. МО СССР, 1964, стр. 206.
9. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Сб. «Физика взрыва», М., Изд-во АН СССР, 1953, № 2, стр. 181.

СВОБОДНО-КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛООБМЕН С ШЕСТИФТОРИСТОЙ СЕРОЙ В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Э. Н. Дубровина, В. П. Скрипов

(Свердловск)

Приведены опытные данные по коэффициенту теплообмена платиновой проволочки с шестифтористой серой в закритической области. На изотермах, близких к критической, при температурном напоре 0.5° коэффициент теплообмена увеличивается в несколько раз и проходит через максимум.

Вблизи критической точки жидкость-пар, как известно, теплообмен происходит при резко изменяющихся свойствах вещества. Влиянию особенностей поведения вещества на теплообмен в этой области посвящено большое число работ (обзор которых здесь опускается).

Ниже исследуется теплообмен с шестифтористой серой в закритической области. По химическим свойствам SF_6 близка к инертным газам, обладает большой электрической прочностью. Критические параметры SF_6 по данным [1] равны $t_* = 45.56^\circ \text{C}$, $p_* = 37.6 \text{ бар}$.

В опытах использована экспериментальная установка, описанная в работе [2]. Нагревателем и термометром сопротивления служит тонкая платиновая нить диаметром 29 мм , помещенная по оси вертикального и горизонтального цилиндрических каналов. Камера, заполненная SF_6 , помещалась в термостат, температура которого поддерживалась с точностью $\pm 0.01^\circ \text{C}$. Перед заполнением шестифтористая сера очищалась от примесей методом вымораживания.