

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОГРАФИЯ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОВОЙ АКТИВНОСТИ

Спирин Г. Г.

Предложен метод термографии, в котором наряду с монотонным нагревом вещества одновременно зондируют кратковременными температурными полями; регистрация этих полей содержит количественную информацию о коэффициенте тепловой активности вещества. Рассмотрен высокоскоростной нагрев вещества при переходе через температуру его плавления.

Традиционная термография, как известно [1], основана на регистрации темпа нагрева (остывания) вещества, зависящего от физических или химических превращений, происходящих в нем. В этом смысле термография широко и плодотворно используется в физико-химических экспериментах, в частности при исследовании высокомолекулярных соединений.

Совершенствование импульсных методов измерения теплофизических характеристик, осуществление измерений чрезвычайно малой длительности (10^{-4} – 10^{-3} сек.) [2, 3] позволяют проводить термографию на принципе непосредственного измерения теплофизических характеристик изучаемого вещества в ходе его температурных изменений. В последнем случае исследуемый образец, монотонно нагреваемый или охлаждаемый, периодически зондируется кратковременными температурными полями, регистрация которых, например путем измерения температуры источника тепла, дает информацию о теплофизическими характеристиках вещества. Если источник тепла плоский [2], то измеряемой величиной является коэффициент тепловой активности – ε ; напомним, что $\varepsilon = (\rho c \lambda)^{1/2}$, где ρ – плотность, c – удельная теплоемкость, λ – теплопроводность.

Другими словами, если в традиционной термографии источником информации является реакция на медленный (условно, низкочастотный) нагрев, то в данном случае на его фоне на систему воздействует высокочастотный нагрев, реакция на который является источником дополнительной информации.

Рассмотрим технику эксперимента, на которой базируется излагаемый метод термографии. Основным элементом ее являются термодатчики, изготавляемые напылением на стеклянную подложку (толщиной ~ 1 мм) двух резистивных элементов (РЭ) (никель с подслоем хрома) толщиной 200–400 Å, шириной 1 и длиной 30 мм. РЭ заканчивались контактными площадками, выполнеными напылением толстых (несколько микрон) слоев меди.

По основным показателям: геометрическим размерам, сопротивлению, температурному коэффициенту сопротивления (ТКС) РЭ были близки друг другу. Один из элементов служил измерительным датчиком, второй – компенсационным. Компенсационный датчик закрывали тонким ($\sim 0,1$ мм) покрытием из эпоксидной смолы. На противоположной датчикам стороне стеклянной пластины размещали нагреватель – напыленный в вакууме слой хрома малой толщины; на концах нагревателя размещали узкие контактные площадки для припайки токоотводов. Конструкция датчиков с нагревателем показана на рис. 1.

Для проведения измерений использовали экспериментальную установку, рассмотренную прежде в [2]; длительность импульсов при измерении составляла 200 мксек., частота подачи 2–20 Гц.

Рассмотрим процедуру измерений. Предварительно проводится баланс мостовой схемы на начальные сопротивления РЭ. Если такой баланс осуществлен, и на мост воздействуют короткие греющие импульсы, то результирующий разностный сигнал, поступающий на вход осциллографа, определяется разностью тепловых активностей исследуемого вещества, нанесенного на измерительный датчик, и вещества сравнения, с которым контактирует компенсационный датчик. После проведения баланса моста, который осуществлялся при исходном уровне температуры, включали нагреватель и одновременно запускали развертку луча осциллографа, длительность которой соответствовала длительности нагрева. Это время было значительно больше, нежели

длительность импульса, и разностный сигнал имел вид вертикальной черточки. Путем предварительной калибровки в жидкостях с известными тепловыми активностями шкала осциллографа была проградуирована непосредственно в единицах тепловой активности (по разности относительно вещества сравнения), а временная шкала – в градусах температуры. Такие калибровки упрощали расшифровку термограмм.

Следует учесть, что при включении нагрева возможен уход разностного сигнала из окрестности нулевой линии, что затрудняет его регистрацию. Однако при малости различий в температурах резистивных дорожек и равенстве значений ТКС их материалов такой разбаланс относительно низкочастотного нагрева практически полностью устраивается, и разностный сигнал «привязан» к нулевой линии в течение всего времени нагрева.

Описанная конструкция датчиков с нагревателем хорошо удовлетворяла названным условиям; действительно, равенство температур РЭ обеспечивается однородностью толщины подложки, однородностью поля напыления и симметричностью расположения РЭ относительно подложки, а равенство ТКС обеспечивалось тем, что оба РЭ наносили в одном технологическом цикле в идентичных условиях.

На рис. 2, а показана термограмма, полученная при регистрации плавления полиэтиленгликоля (ПЭГ), фракции с $M=40\,000$ (ПЭГ-40 000). Начало термограммы соответствует температуре 20° , ее конец – 70° . Длительность нагрева 5 сек., т. е. термограмма получена при средней скорости нагрева образца 10 град/сек. .

Наряду с количественной информацией об изменении тепловой активности, которую несет изменение длины черточек (практически за счет послесвечения они могут

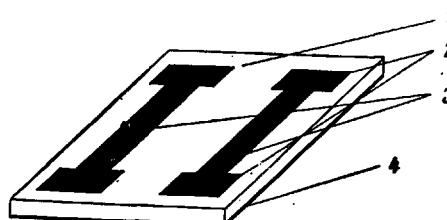


Рис. 1. Датчик с нагревателем:

1 — подложка; 2 — контактные площадки; 3 — резистивные элементы; 4 — нагреватель

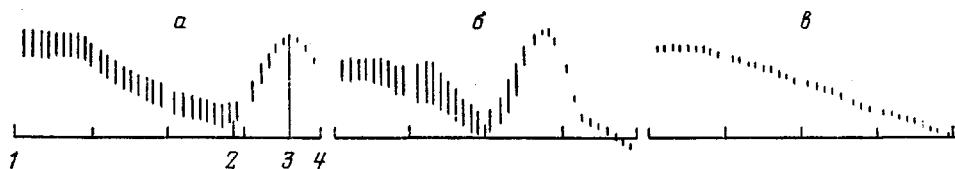


Рис. 2. Термограммы плавления ПЭГ-40 000 (а), парафина (б) и термограмма нагрева ПЭГ-600 (в)

слиться в одну полосу переменной ширины), изгиб полосы содержит информацию о направлении процесса тепловыделения. В частности, на рис. 2, а изгиб полосы вверх соответствует уменьшению темпа низкочастотного нагрева, т. е. показывает наличие процесса, идущего с поглощением тепла. Вся термограмма на рис. 2, а может быть разбита на участки: 1–2 – нагрев твердой фазы, 2–3 – область плавления, 3–4 – нагрев жидкости или расплава. Температура плавления T_f , определяемая как граница перехода двухфазной системы в жидкость, идентифицируется на термограмме моментом времени, начиная с которого длина черточек со стороны жидкости не меняется с течением времени.

На рис. 2, б, в показаны полученные в аналогичных условиях термограммы плавления парафина и нагрева ПЭГ-600. Характерной особенностью термограммы для парафина является наличие в температурном диапазоне $25\text{--}30^\circ$ области фазового перехода второго рода (λ -точка). Этот переход, характерный для парафинов в области, предшествующей плавлению [4], на термограмме проявляется как область уширения черточек. Фазовый переход второго рода не сопровождается тепловыми эффектами и потому изгиба полосы в этой области не отмечается. Нагрев ПЭГ-600, температура плавления которого (19°) лежит ниже исходного уровня температуры, характеризуется достаточно плавным изменением длип черточек и монотонным изгибом полосы за счет неодинаковости температурных условий на РЭ измерительного и компенсационного датчиков. Эти условия, в частности, зависят от толщины слоя образца, помещенного на измерительный датчик. От толщины слоя образца зависит и амплитуда изгиба (максимума), выписываемого полосой при прохождении области, где имеются тепловые эффекты.

Разрешение по тепловой активности, зависящее от чувствительности входа осциллографа (последняя, в свою очередь, лимитируется условием, чтобы максимум, выписываемый полосой, полностью помещался на экране осциллографа), составляло в экспериментах $\sim 20\text{ Дж/м}^2\cdot\text{град}\cdot\text{сек}^{1/2}$, что в относительном выражении составляет для изучаемых веществ 2–4%. С учетом погрешности в свойствах вещества сравне-

ния и жидкостей, использованных при калибровке, погрешность в измерении тепловой активности при расшифровке термограмм возрастает до 10 %. Погрешность измерения температур не более $\pm 2^\circ$. Максимальный разогрев в коротком измерительном импульсе не превышал 2° , максимальный средний темп нагрева вещества составлял 10 град/сек, минимальный – 1 град/сек. Термограммы фотографировали с экрана осциллографов С1-15 и С1-30.

На рис. 3 в координатах тепловая активность – температура показаны результаты обработки термограмм плавления ряда веществ, в частности ПЭГ-40 000 и парафина; на рис. 4 приведена зависимость температуры плавления ряда полиэтиленгликолей от их молекулярной массы, полученная посредством регистрации и обработки термограмм. Данные по температуре плавления ПЭГ удовлетворительно, в пределах

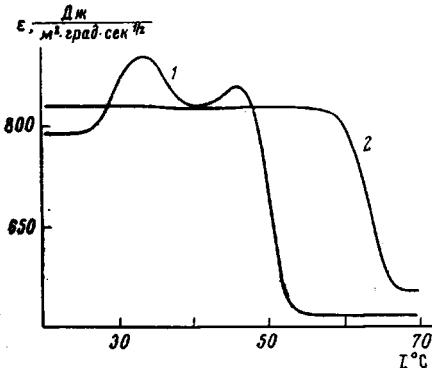


Рис. 3. Зависимость ϵ от T для парафина (1) и ПЭГ-40 000 (2)

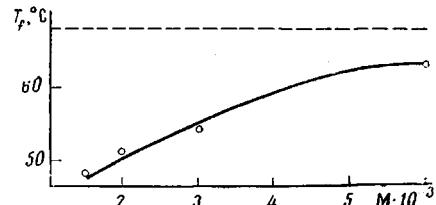


Рис. 4. Зависимость T_f от молекулярной массы образцов ПЭГ; пунктир — T_f для $M=40\,000$

погрешности измерений, совпадают с результатами [5], где температуры плавления измерялись калориметрическим и дилатометрическим методами и методом оптической микроскопии.

Следует отметить условия кристаллизации образцов. Навеска вещества нагревалась на РЭ измерительного датчика до 70° , после чего образовавшийся расплав распределялся по всей поверхности РЭ и охлаждался до 20° . При этой, исходной для нагрева температуре исследуемый образец выдерживали 10–15 мин. Толщина слоя образца не превышала 0,1 мм.

Таким образом, предложенный метод термографии решает следующие задачи: определяет область фазового превращения и ее границы и направление тепловыделения; содержит количественную информацию о тепловой активности вещества, как функции его температуры.

Достоинствами предложенного метода являются: малый объем вещества, необходимый для анализа (не более $0,02 \text{ см}^3$), возможность значительного темпа нагрева вещества; достигнутый в настоящей работе темп нагрева 10 град/сек может быть существенно увеличен.

Обращает внимание одна особенность полученных значений тепловой активности, обусловленная кратковременностью ее измерения; в частности, в области плавления полиэтиленгликолей отсутствуют максимумы функции $\epsilon(T)$, в то время как $\epsilon \sim e^{c/t}$, а для удельной теплоемкости ПЭГ по результатам калориметрических исследований [5] характерны (в окрестности температур плавления) резко выраженные максимумы.

Этот факт может быть объяснен тем, что в настоящей работе измерения тепловой активности проводили в неравновесных условиях, т. е. нагрев в измерительном импульсе (длительностью 200 мксек) столь кратковременен, что плавление, соответствующее подогреву вещества в импульсе, не успевает развиться.

Таким образом, импульсные измерения тепловой активности, характеризующиеся высокими (до 10^5 град/сек) скоростями нагрева, позволяют реализовать высокоскоростной режим плавления, при котором можно наблюдать ряд специфических черт плавления, связанных с его неравновесностью. В силу важности изучения неравновесных явлений остановимся на этом аспекте кратковременных тепловых измерений более подробно.

Рассмотрим нагрев РЭ, граничащего с исследуемым веществом в условиях, когда во время нагрева совершается переход через точку фазового превращения. Как известно [2], нарастание температуры РЭ в процессе нагрева тепловым потоком ($q_0 = \text{const}$) определяется соотношением

$$T = \frac{2q_0 \sqrt{t}}{\nu \pi (\varepsilon_0 + \varepsilon)}, \quad (1)$$

где ε_0 , ε – тепловые активности подложки и вещества, t – время.

Однако это соотношение справедливо лишь при постоянстве теплофизических характеристик вещества и, следовательно, если в процессе нагрева РЭ его температура достигает некоторого значения T_f , соответствующего началу плавления или нижней границы области, в которой зависимость теплофизических характеристик имеет аномальный характер, то соотношение (1) перестает быть справедливым – в нарастании температуры РЭ возникнет возмущение, обусловленное фазовым превращением в граничном с элементом слое вещества.

Вводя индекс 1 для обозначения жидкой фазы и индекс 2 для обозначения твердой фазы, запишем в безразмерном виде уравнения теплопроводности, соответствующее модели с плавлением

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial y^2} - \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} &= 0 \quad \tau < 1, \quad 0 < y < S \\ \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial y^2} - \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} &= 0 \quad \tau > 1, \quad S < y < \infty\end{aligned}\quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial y} = -k_\lambda \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \text{при } y=0; \quad \theta_2 \rightarrow 0 \quad \text{при } y \rightarrow \infty$$

Условие сопряжения на границе раздела фаз имеет вид: $\theta_1 = \theta_2 = 1$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial y} - k_\lambda \frac{\partial \theta_2}{\partial y} = -k_a L \frac{dS}{d\tau} \quad \text{при } y=S \quad (3)$$

и, наконец, начальное условие будет

$$\theta_1 = 1, \quad \theta_2 = \sqrt{\pi} \operatorname{erfc} y, \quad S = 0 \quad \text{при } \tau = 1 \quad (4)$$

Введены следующие обозначения: $\theta_i = (T_i - T_0) / (T_f - T_0)$ (T_0 – начальная температура), $y = x / \sqrt{a_2 t_f}$, $\tau = t / t_f$ (t_f – время достижения точки плавления), $S = \xi / \sqrt{a_2 t_f}$ (ξ – координата раздела фаз), $k_\lambda = \lambda_2 / \lambda_1$ (λ – теплопроводность), $k_a = a_2 / a_1$ (a – температуропроводность), $L = h/c_1 (T_0 - T_f)$ – критерий Коссовича (h – удельная теплота плавления, c_1 – удельная теплоемкость).

Задача сформулирована для равновесного процесса, т. е. предполагается, что плавление развивается мгновенно при достижении соответствующих температурных условий. Теплофизические характеристики вещества по обе стороны точки плавления предполагаются не зависящими от температуры. Наконец, с целью устранения излишней громоздкости выражений (2)–(4) не рассматривается температурное поле в подложке, принципиально не меняющее существа дела.

Остановимся на важной для дальнейшего одной особенности решения сформулированной задачи для координаты $x=0$ (температуры РЭ). Из выражений (2)–(4) следует, что общее решение задачи имеет функциональный вид

$$\theta_1 = \theta_{1(\tau, y, S(\tau))} \quad (5)$$

Отсюда регистрируемая температура РЭ равна

$$T = T_0 + (T_f - T_0) f_{(\tau)}, \quad f_{(\tau)} = \begin{cases} \sqrt{\tau}, & \tau < 1 \\ \theta_{1(\tau, 0, S(\tau))}, & \tau \geq 1 \end{cases} \quad (6)$$

Таким образом $T_{(\tau)}$ обладает свойством подобия, являясь однозначной функцией безразмерного времени, связанного с реальным соотношением

$$\tau = \frac{4}{\pi \varepsilon_2^2 (T_f - T_0)^2} q_0^2 t \quad (7)$$

С учетом подложки выражение (7) имеет вид

$$\tau = \frac{4}{\pi (\varepsilon_0 + \varepsilon_2)^2 (T_f - T_0)^2} q_0^2 t \quad (8)$$

На основании приведенных выше результатов разработан экспериментальный метод исследования фазовых переходов. Этот метод, во-первых, позволяет определить температуру T_f или, в терминах эксперимента, температуру, начиная с которой изменение температуры РЭ испытывает возмущение. Измерение T_f аналогично [3], где описана методика определения температур спонтанного зародышеобразования

жидкостей. Во-вторых, сравнительный анализ временных зависимостей температур РЭ при варьировании скорости разогрева содержит информацию о степени неравновесности фазового превращения. Действительно, для равновесного процесса, как следует из приведенного выше анализа, температуры РЭ как функции безразмерного времени тождественны между собой. Несовпадение температур в области плавления, их зависимость от скорости нагрева являются указанием на неравновесный характер плавления, на наличие кинетических затруднений для плавления.

Техника эксперимента, используемая в проведенных исследованиях, рассмотрена в работе [3]; произведена лишь замена резистивных элементов – вместо платиновых проволочек применяли пленочные датчики, изготовленные напылением на ситалловые подложки тонких слоев никеля (200–400 Å). Геометрические размеры резистивных дорожек 1×10 м.м. Диапазон варьирования длительностей импульсов от 100 мксек до 40 мсек, частота подачи ~0,2 Гц.

Изучали высокоскоростной режим плавления ПЭГ с молекулярной массой 2000, 6000 и 40 000. При подготовке образца его небольшую навеску плавили непосредственно на подложке измерительного РЭ и после заполнения поверхности подложки достаточно толстой пленкой расплава (0,2–0,4 м.м) кристаллизовали в течение 10–

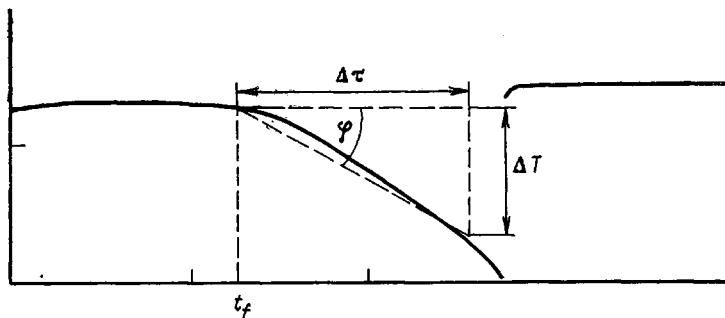


Рис. 5. Осциллограмма «особенности» при регистрации плавления

15 мин. при 20°. Импульсный нагрев проводили от этой (T_0) исходной температуры. Перегрев выше температуры, соответствующей появлению возмущения или «особенности» в изменении температуры РЭ, не превышал 2°. Температуру появления «особенности» отождествляли с температурой плавления T_f . «Особенность» рассматривали на экране осциллографа при периодической подаче импульсов. В паузе между импульсами тонкий слой расплава, граничащий с РЭ и обусловленный импульсным нагревом, успевал кристаллизоваться, о чем свидетельствовала воспроизведенность «особенности».

Вид осциллограммы «особенности», которого добивались в процессе настройки компенсационной схемы, показан на рис. 5. Время t_f соответствует достижению температуры плавления T_f . По осциллограмме определяли среднее значение величины $\operatorname{tg} \varphi = \Delta T / \Delta t$, где ΔT – амплитуда температурного сигнала «особенности», соответствующая безразмерному времени Δt . При этом следует учесть одно обстоятельство, облегчающее процедуру измерения t : одно деление временной шкалы осциллографа, соответствующее нагреву РЭ на одно и то же число градусов при различных скоростях нагрева, имеет смысл цены деления безразмерного времени.

Оценки показывают, что погрешность измерения температуры составляла в экспериментах $\pm 2^\circ$, погрешность в измерении $\operatorname{tg} \varphi$ не $> 30\%$.

Результаты измерений $\operatorname{tg} \varphi$ как функции реального времени нагрева показаны на рис. 6. Характерной чертой представленных кривых является наличие времен задержки для плавления изучаемых образцов: 2 мсек для ПЭГ-2000, 3 мсек для ПЭГ-6000 и 12 мсек для ПЭГ-40 000. Нагрев за времена, меньшие названных времен задержки, не сопровождается появлением «особенности»; физически это соответствует перегреву твердой фазы.

Известно [6], что термодинамически невозможно перегреть твердое тело выше температуры равновесного плавления, нагревая его с поверхности. Это связано с тем, что образование жидкого слоя на поверхности тела не связано с затратой работы на образование новой поверхности. Плавление в этом случае не требует образования зародышей жидкой фазы, события вероятностного, открывающего возможность существования метастабильных состояний. В этом смысле понятие «метастабильный» кристалл лишено смысла.

Наблюдаемый перегрев изучаемых образцов естественно связать с кинетическими затруднениями при плавлении, проявляющимися при соизмеримости времени нагрева с временем релаксации наблюдаемого процесса.

Рис. 6 количественно определяет степень неравновесности плавления при ударном нагреве; в частности для ПЭГ-2000 и ПЭГ-6000 неравновесность имеет место при длительностях нагрева до 5 и 20 мсек соответственно. При больших длительностях нагрева совершается практически в равновесных условиях. Время неравновесности возрастает в ряду возрастания молекулярной массы.

Измерение средствами настоящей методики температур плавления T_1 дает следующие результаты: ПЭГ-2000—48°, ПЭГ-6000—61°, ПЭГ-40 000—65°. Эти данные в пределах погрешности измерений удовлетворительно совпадают с результатами работы [5].

Следует отметить, что вследствие диффузного характера плавления изучаемых образцов, т. е. растянутости области плавления перед температурой, соответствующей исчезновению последних следов кристалличности и образованию расплава, заметное искажение закона (1) имеет место уже за 10^{-5} до появления «особенности». Это искажение обусловлено как поглощением тепла в этой области, так и достаточно заметным изменением теплофизических характеристик. Вместе с тем, момент образования пленки расплава, т. е. достижения температуры T_1 , при которой наблюдается резкий излом в температурном ходе теплофизических характеристик, проявляется, как показывает опыт, в виде достаточно различимой «особенности», регистрация которой позволяет определить T_1 .

Нетрудно убедиться, что диффузный характер плавления не лишает зависимость $T(t)$ свойства подобия, хотя соотношение (8), связывающее безразмерное время с реальным, в точном виде перестает быть справедливым. В связи с этим замечанием описанная методика может быть применена для изучения более широкого круга неравновесных процессов, например химических реакций.

В заключение выражают благодарность Н. Г. Матвеевой за помощь, которую она оказала при постановке настоящей работы.

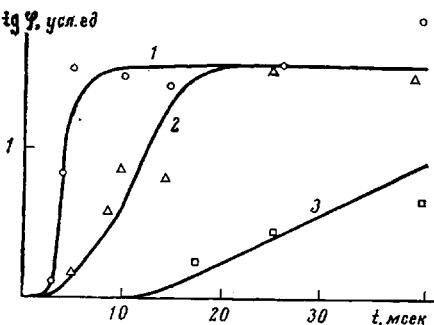


Рис. 6. Зависимость $\operatorname{tg} \varphi$ от t для ПЭГ-2000 (1), ПЭГ-6000 (2) и ПЭГ-40 000 (3)

Поступила в редакцию
29 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, Введение в термографию, «Наука», 1969.
2. В. Е. Дмитренко, А. В. Гурская, Б. И. Ильин, Г. Г. Спирин, Высокомолек. соед., A16, 1417, 1974.
3. Б. И. Ильин, А. В. Гурская, В. Ф. Салохин, Г. Г. Спирин, Высокомолек. соед., A17, 1806, 1975.
4. A. Muller, Proc. Roy. Soc., 154, 624, 1936.
5. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., A15, 813, 1973.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Статическая физика, «Наука», 1964.

THERMOGRAPHY ON THE BASIS OF THE THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

Spirin G. G.

Summary

A thermographic method is proposed in which simultaneously with monotonic heating, the material is sounded with pulsed temperature fields. The recording of these fields affords quantitative information on the thermal activity coefficient of the material.