

УДК 541.1

Применение дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии в практике получения и эксплуатации композитов

В. А. Решетов, С. Б. Ромадёнкина, О. С. Драгункина

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия

И. В. Овчинникова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Д. Л. Турунов

ООО «НПП "Самотлор"», г. Самара, Россия

А. В. Пивоваров

ЗАО "Вега-Фаворит", г. Саратов, Россия

Показаны перспективы применения дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии в практике получения и эксплуатации композиционных материалов с различными матрицами и наполнителями. Установлены симбатная связь эксплуатационных показателей с убылью удельной энтальпии образования и автоволновой характер ее распределения по мере наполнения композита. Доказана возможность контроля за процессом деградации по изменению удельной энтальпии композитов во времени.

В работах [1, 2] установлено, что главной характеристической функцией процессов получения и эксплуатации твердых (и композиционных) материалов является убыль удельной энтальпии $-\Delta H$ (прирост удельного теплового эффекта Q_w) их образования, которая связана степенной функцией с эксплуатационными свойствами и экстремальной функцией распределения Гаусса с истинной плотностью и удельной теплоемкостью. Учитывая важность величины ΔH (Q_w), нами был разработан метод дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии (ДИСК), теоретические основы которого изложены в [3].

Цель работы — исследование процессов образования композиционных материалов с различными матрицами и наполнителями методом дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии.

Объектами исследования служили процессы получения и эксплуатации композитов с полимерными (олигомерными), органическими и минеральными связующими продуктами и высокодисперсными наполнителями.

Принципиальная схема установки ДИСК представлена на рис. 1.

Главное отличие установки от известных сканирующих калориметров, например, от отечественных

установок ДСК-500, ДСК-403 [4], аппаратов Q-серии и аппаратов фирмы "Дюпон", состоит в повышенной температурной ($0,01$ °С) и калориметрической (10 мДж/г) чувствительности. Повышение чувствительности измерения температуры и тепловых эффектов до предельно малых величин достигалось за счет применения импортных 16-битовых аналого-цифровых преобразователей (АЦП), современных компьютерных программ Excel, Mathcad и трехмерной модели расположения элементов теплового сопротивления и емкости [5]. Процесс считывания сигналов термопар производился в дифференциальном и интегральном режимах развития теплового процесса. Ограничение площади теплового эффекта осуществлялось путем полиномиальной обработки исходных разностных температурных кривых с вычетом теплоемкостной составляющей тигля (Al/Al_2O_3). Эталонном служила калибровочная кривая изменения теплоемкости воздуха.

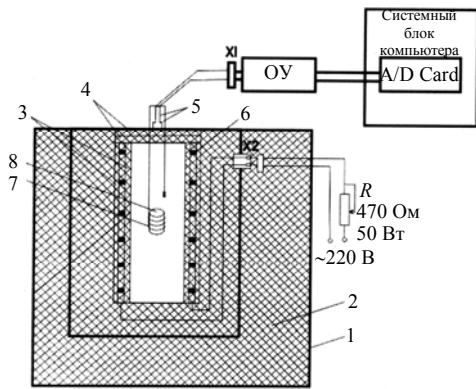


Рис. 1. Принципиальная схема дифференциально-интегрального сканирующего калориметра:

1 — корпус; 2 — изоляция (стекловата); 3 — слюда; 4 — изоляционные крышки (стекловата); 5 — термопара; 6 — проволока нагревателя; 7 — алюминиевый тигель; 8 — образец; X1 — разъем термопары; X2 — разъем питания нагревателя печи; OY — операционный усилитель; A/D Card — аналого-цифровой преобразователь

Установлено, что зависимости эксплуатационных показателей твердых, в том числе композиционных, материалов от величины удельной энтальпии их обра-

зования в пределах родственных классов имеют вид степенной функции $\chi_i = (-\Delta H_{\text{form}})^n$, где n — показатель степени, зависящий от класса твердого вещества и вида внешнего воздействия.

Для примера представлены зависимости пределов прочности при сжатии и растяжении, твердости по Бринеллю, скорости распространения звука от удельной энтальпии образования твердых материалов в логарифмических координатах $\lg \chi_i - \lg(\Delta H)$, подтверждающие симбатную связь этих величин (рис. 2, а—г) [6].

Экспериментально и теоретически показано, что величина интегрального теплового эффекта процесса получения зависит не только от природы наполнителя, но и от количества, дисперсности, способа введения его в связующий продукт и состава последнего. Зависимости удельного теплового эффекта от содержания наполнителя имеют сложный автоволновой характер с четкими максимумами и минимумами во всей исследуемой области состава (рис. 3, а—в).

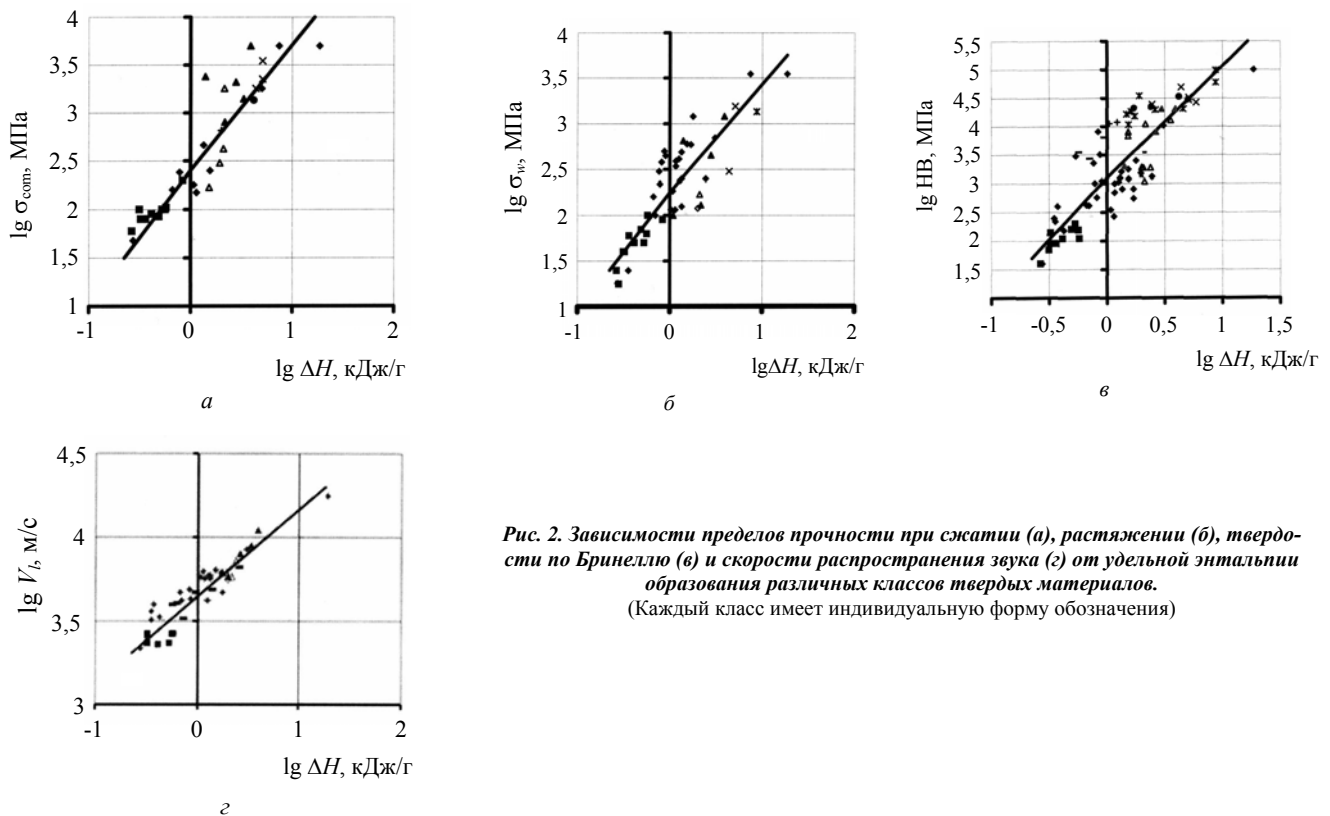


Рис. 2. Зависимости пределов прочности при сжатии (а), растяжении (б), твердости по Бринеллю (в) и скорости распространения звука (г) от удельной энтальпии образования различных классов твердых материалов. (Каждый класс имеет индивидуальную форму обозначения)

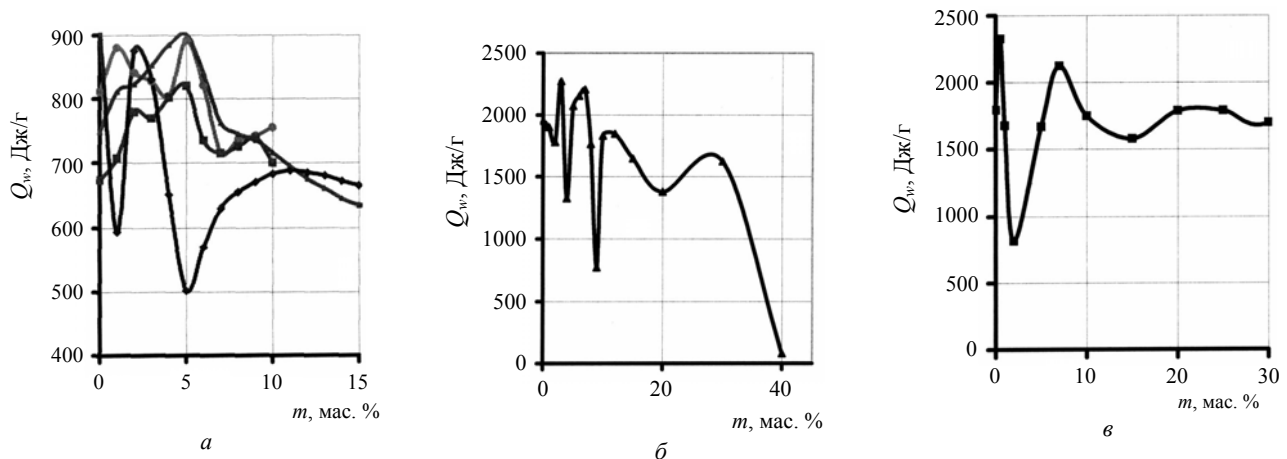


Рис. 3. Зависимости удельного теплового эффекта процесса образования эпоксидных (а), эвдиленовых (б) и битумных (в) композитов от содержания сланца

Для эпоксидных, эвдиленовых и битумных композитов положение максимумов, как правило, наблюдается в областях наполнения 0,5—1; 2—3; 7—8; 15; 25—33 мас. %. Причем максимумы в области малых добавок (до 5 мас. %) расположены выше линии чистой матрицы (без наполнителя), а остальные максимумы — ниже. Абсолютная интенсивность максимумов по мере наполнения зависит от химической природы наполнителя (металлы, оксиды, гидроксиды, карбонаты, силикаты, многокомпонентные системы), его плотности и степени дисперсности.

Контроль направления и уровня процесса деградации КМ-МС предложено проводить по знаку и абсолютной величине изменения главной характеристической функции — удельной энтальпии деградации ΔH_{deg} , определяемой методом дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии:

$$\Delta H_{\text{deg}} = \square \Delta H_{\text{f, KM after deg}} - \square \Delta H_{\text{f, KM to deg}}$$

Критерием устойчивости композита по отношению к любой агрессивной среде служило неравенство $\square \Delta H_{\text{deg}} \geq 0$ или $\square \Delta H_{\text{f, KM after deg}} \geq \square \Delta H_{\text{f, KM to deg}}$, что означает наличие эндоэффекта или отсутствие теплового эффекта при хранении.

Если $\square \Delta H_{\text{deg}} < 0$, т. е. наблюдается экзоэффект, то композит не проявляет устойчивости по отношению к действующему фактору.

Таким образом, методика определения степени деградации остается той же, что и в случае контроля процесса получения КМ [7].

Выводы

1. Методом дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии по величине убыли удельной энтальпии (удельного теплового эф-

фекта) процесса образования композиционных материалов можно осуществлять надежное прогнозирование и оптимизацию их эксплуатационных свойств.

2. Разработанный способ распространяется на процессы получения и эксплуатации твердых монолитных материалов с любым числом компонентов и может быть использован в различных областях науки и техники:

прикладной физике, биохимии, электрохимии, материаловедении, гальванопластике, медицине и др., где требуется точное считывание разности потенциалов системы (ρ_{in} , ρ_{out} , ΔT).

Литература

1. Решетов В. А., Морковин В. В., Казаринов И. А., Мызников Д. В. Физико-химические основы применения многокомпонентного природного и техногенного сырья в производстве функциональных композиционных материалов // Известия вузов. Сер. Строительство. 2000. № 11. С. 32—39.
2. Решетов В. А., Ромадёнкина С. Б., Морковин В. В. Исследование зависимостей эксплуатационных показателей твердых материалов от удельной энтальпии их образования: Матер. Третьей промыш. конф. с междунар. участием и выставки "Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях". — Киев, 2003. С. 92—93.
3. Решетов В. А., Скапцов А. А. Измерение температурной зависимости теплоемкости и приращения энтальпии материала // Межвуз. науч. сб. "Вопросы прикладной физики". — СГУ, 2000. Вып. 6. С. 83—87.
4. Система термического анализа для калориметрических исследований / Мощенский Ю. В., Трунин А. С., Космынин А. С. — Самара, 1999.
5. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарной температуры. — Л.: Энергоатомиздат, 1990.
6. Решетов В. А. Способ прогнозирования и оптимизации свойств твердых материалов: Тез. докл. Междунар. науч.-практич. конф. "Композиционные материалы в промышленности". — Ялта: УИЦ, 2002. С. 89—90.
7. Пат. 2180742 РФ. Способ оптимизации эксплуатационных свойств твердого материала / Решетов В. А. (РФ); Заявл. 24.08.00; Опубл. 20.03.02; Бюл. изобр. 2002, № 8.

Статья поступила в редакцию 20 мая 2005 г.

Application of differential-integral scanning calorimetry in the production and usage practice of composites

V. A. Reshetov, S. B. Romadyonkina, O. S. Dragunkina
Saratov State University named after N. G. Chernyshevski, Saratov, Russia

I. V. Ovchinnikova
Russian Chemistry-Technological University named after D. I. Mendeleev, Moscow, Russia

D. L. Turunov
Samotlor Ltd, Samara, Russia

A. B. Pivovarov
Vega-Favorite Ltd, Saratov, Russia

An outlook of the application of differential-integral scanning calorimetry in the production and usage practice of composites based on various matrices and fillers is shown. A symbath relation between performance and the specific formation enthalpy loss and an automatic character of its distribution as the composite is being filled are found. The possibility to control over degradation processes by measuring the specific enthalpy of composites with time is proven.

УДК 621

Преобразование СВЧ-колебаний в электродинамических системах с диэлектриком

И. Н. Антонов, А. В. Пивоваров
Саратовский государственный технический университет, г. Саратов, Россия

Г. А. Овчинникова
Московский авиационный институт (Технический университет), Москва, Россия

Рассмотрены методы расчета СВЧ-резонаторов, заполненных диэлектриком, а также преобразование СВЧ-колебаний в электродинамических системах.

Собственная резонансная частота объемного резонатора зависит от типа волны, которую мы возбуждаем в нем, его геометрических размеров и диэлектрической проницаемости среды, заполняющей резонатор. Конструкция последнего определяет основной тип волны и по этой причине не меняется, изменить же собственную частоту можно в случае отклонения от номинального значения диэлектрического заполнения электродинамической системы. При взаимодействии с материалом заполнения изменяются параметры СВЧ-волн, такие как коэффициенты прохождения, отражения, ослабления, а также рассеяние и фаза. Следует отметить, что эти изменения характеризуют внутреннее состояние заполнения. Резонансные СВЧ-методы измерения нечувствительны к амплитудно-фазовым искажениям, обладают высокой точностью и чувствительностью.

Собственная резонансная частота объемного СВЧ-резонатора зависит от типа волны, возбуждаемой в резонаторе, его геометрических размеров и диэлектрической проницаемости заполнителя в нем. Основной тип волны, возбуждаемый в резонаторе, определяется его конструкцией и в процессе контроля не меняется. Поэтому собственная резонансная частота объемного резонатора уменьшается при отклонении параметров среды заполнения от номинальных. Рассмотрим преобразование СВЧ-колебаний в цилиндрическом резонаторе с типом волн H_{011} (рис. 1). Для нахождения численных зависимостей, связывающих размеры резонатора с параметрами

диэлектрика, воспользуемся методом малых возмущений для некоторого объема V , ограниченного замкнутой поверхностью S .

Уравнения Максвелла для электромагнитного поля в объеме будут записаны как:

$$\begin{aligned} a & \text{--- rot } \vec{H} = j\omega_0 \varepsilon \vec{E}; \\ b & \text{--- rot } \vec{E} = -j\omega_0 \mu \vec{H}, \end{aligned} \quad (1)$$

где \vec{E}, \vec{H} — векторы направленности электрического и магнитного полей, соответственно;

ε и μ — диэлектрическая и магнитная проницаемость среды, соответственно, заполняющей объем V .