

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ ДРЕВЕСНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Романов, Н.А. Романова

Исследованы зависимости температуры от времени нагревания для плоскостойких материалов содержащих в качестве одного из компонентов кристаллогидраты минеральных солей, испытывающие фазовый переход второго рода в исследуемом интервале температур. Экспериментально установлено наличие гистерезиса, а также понижение температуры поверхности образца при его нагревании.

Ключевые слова: теплоемкость, температура, фазовый переход, кристаллогидрат, древесно-минеральный материал.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к созданию материалов, обладающих необычными свойствами, например отрицательным коэффициентом преломления [1], отрицательной абсолютной проводимостью, возникающей в неравновесных электронных системах [2], отрицательной теплоемкостью, приводящей к тому, что при нагревании материальных тел и природных сред их температура понижается [3-5].

Так, например, известны результаты экспериментальных и теоретических исследований, в которых описаны случаи появления отрицательной теплоемкости природного слоистого объекта, в качестве которого выступала дважды неравновесная жидкость, стратифицированная по температуре и солености [6, 7].

Отмечено, что в этом случае эффект возникновения отрицательной теплоемкости был основан на возникновении турбулентных конвекций и термических циркуляций в полубесконечной жидкой стратифицированной среде, неоднородно нагреваемой сверху. Описанный случай реализуется в естественных условиях и не может быть использован для создания материалов.

Известен способ изготовления гипсовых плит [8], заключающийся в том, что плита имеет гипсовую сердцевину и облицовку из стекловолоконистого материала, снаружи покрытого специальным составом, содержащим минеральный наполнитель из гидратированной окиси алюминия, карбоната кальция, и их смеси.

Разработан огнеупорный стеновой элемент с повышенным сопротивлением огню, содержащий глауберову соль, претерпевающую фазовый переход, а также смесь жидкой

воды и цемента в качестве связующего вещества [9].

Является перспективным создание материала, в котором вместо гипса и цемента используются древесные опилки, представляющие собой отходы деревообрабатывающего производства и характеризующиеся более низкой по сравнению с гипсом теплопроводностью.

В данной работе исследована возможность создания древесно-минеральных материалов, обладающих повышенной термостойкостью и повышенной теплоизоляционной способностью, в отличие от гипсовой плиты и цементного материала.

Приведены результаты исследований изменения термодинамической температуры модельных дисперсных древесно-минеральных смесей при их нагревании. Экспериментально изучена зависимость температуры t от времени нагревания τ для материалов, содержащих в своем составе древесные опилки и кристаллогидраты минеральных солей: соду ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), квасцы алюмокалиевые ($Al_2SO_4K_2SO_4 \cdot 12H_2O$) и железокалиевые ($K_2SO_4Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$).

Данные соли испытывают фазовые переходы второго рода, которые наблюдаются при следующих температурах: $t_{\phi} = 32.4^{\circ}C$ (мирабилит), $32.5^{\circ}C$ (сода), $33^{\circ}C$ и $92.5^{\circ}C$ (железнокалиевые и алюмокалиевые квасцы [10]).

Показано, что в ряде случаев у исследованных образцов наблюдается изменение теплофизических свойств, заключающееся, в частности, в понижении температуры образца при его нагревании в некотором температурном интервале, попадающем в диапазон температур фазовых переходов второго рода.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ ДРЕВЕСНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались материалы, состоящие из древесных опилок и содержавшие в качестве добавочных компонент минеральные соли, претерпевающие фазовый переход второго рода в заданном интервале температур, например, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и другие).

Методика эксперимента заключалась в том, что с помощью плоского электрического нагревателя проводили нагревание дисперсного образца, либо приводя его в соприкосновение с нагревателем, либо располагая на некотором удалении от его поверхности. Проводили измерение температуры на поверхности нагревателя и либо на удаленной от него поверхности материала, либо в 0.5 см от нее. Погрешность измерения температуры составляла $1^\circ C$.

Для исследований были изготовлены образцы древесно-минерального материала толщиной 1 см, состоящие из смеси опилок и кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, $Al_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, заключенные с обеих сторон в металлическую фольгу, предназначенную для удержания рабочего вещества (наполнителя) в заданном объеме, а также для передачи ему тепла от нагревателя. Выбор металлической фольги был обусловлен ее высокой теплопроводностью, достаточной жаростойкостью, прочностью, а также малой толщиной и малым весом.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рисунке 1 приведены зависимости температуры, измеренной на верхней поверхности образца, состоящего из древесных опилок и соды от времени τ при нагревании и остывании.

Видно, что наблюдается гистерезис зависимости $t(\tau)$ на этапах нагревания и остывания. На этапе нагревания наблюдается горизонтальный участок, обусловленный разрушением кристаллогидратов и переходом высвободившейся кристаллизационной воды в пар.

На этапе остывания наблюдаются участки повышения температуры поверхности образца, после того, как подведение тепла к образцу уже прекращено. Видимо, это связано с изменением внутренней структуры образца и обусловлено образованием кристаллогидратов, что вызывает выделение тепла и соответствующее повышение температуры образца.

На рис. 2 приведены зависимости температуры на нижней (соприкасающейся с на-

гревателем) и верхней поверхности образца от времени нагревания τ .

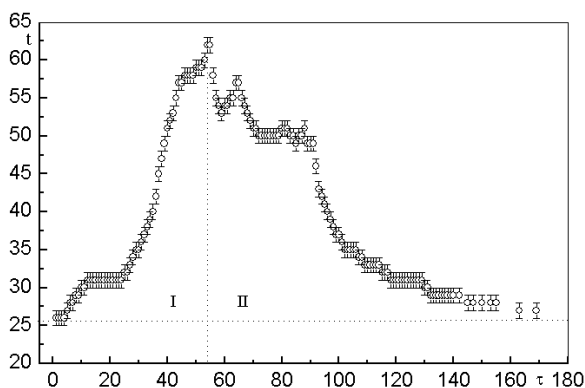


Рисунок 1 - Зависимость температуры на верхней границе образца от времени нагревания τ в циклах нагревания (I) и остывания (II)

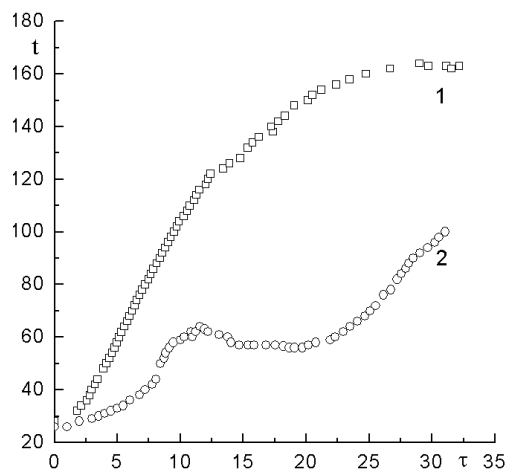


Рисунок 2 - Зависимости температуры, измеренной на поверхности нагревателя (1) и на верхней границе образца (2) от времени нагревания τ

Из приведенных зависимостей $t(\tau)$ видно, что при постоянном возрастании температуры на нижней границе материала, его температура на верхней границе при достижении к 12 минуте $67^\circ C$ ($120^\circ C$ на нижней границе) начинает уменьшаться, и уменьшается на $12^\circ C$, достигая к 20 минуте $55^\circ C$ ($140^\circ C$ на нижней границе), и лишь затем начинает непрерывно возрастать, достигая к 32 минуте $100^\circ C$ ($160^\circ C$ на нижней границе).

Подобное поведение изготовленного материала объясняется тем, что использованный кристаллогидрат с повышением температуры выше $t_{пл}$ начинает плавиться, а высвободившаяся кристаллизационная вода, при достижении $t=100^\circ C$ начинает превращаться в пар, который отводится от образца,

унося с собой часть энергии. Оба процесса (плавление кристаллогидрата и образование пара из высвободившейся кристаллизационной воды) идут с поглощением тепла, что и обуславливает понижение суммарной температуры материала на его верхней границе.

На рисунке 3 приведены зависимости температуры на нижней (соприкасающейся с нагревателем) и верхней поверхности образца от времени нагревания τ для разных кристаллогидратов без отвода пара.

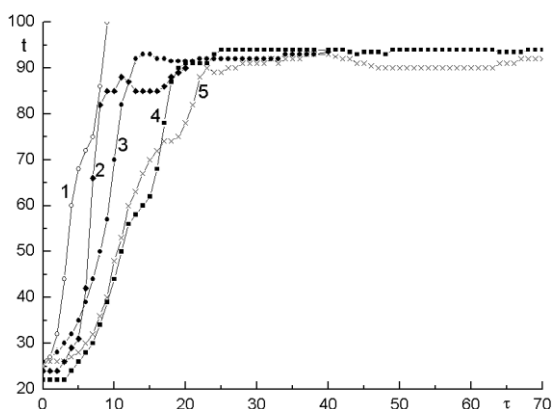


Рисунок 3 - Зависимости температуры на верхней границе образца, от времени нагревания τ :
 1- 100% опилок, 2- 100% соды, 3- 25% железокалиевых квасцов+25% эпсомита+50% опилок, 4- 100% железокалиевых квасцов, 5- 50% алюмокалиевых квасцов+50% опилок

Результаты измерений показали, что материал, состоящий из опилок, помещенных в фольгу (график 1) к 8 минуте начинает обугливаться с появлением дыма.

В то же время для материалов, содержащих смесь опилок и кристаллогидратов (сода, эпсомит, алюмокалиевые и железокалиевые квасцы) (графики 2-5) к 10...20 минуте нагревания (в зависимости типа кристаллогидрата и количества кристаллизационной воды) наблюдается стабилизация температуры на удаленной от нагревателя поверхности материала, а также незначительное понижение температуры на 1-3°C, причем температурный интервал, в котором наблюдается понижение, различен для материалов с разными кристаллогидратами.

Подведение некоторого количества тепла к смеси, состоящей из нескольких веществ, одним из которых является кристаллогидрат, приводит к тому, что температура смеси начинает повышаться. Но при достижении температуры $t \geq t_{пл}$ (температура плавления) происходит фазовый переход второго рода, что приводит к плавлению кристалло-

гидрата, высвобождению кристаллизационной воды и образованию насыщенного солевого раствора, растворимость которого зависит от температуры.

Процесс плавления кристаллогидрата, протекающий пропорционально количеству подведенного тепла, сопровождается поглощением подводимой энергии. При этом подводимое тепло также расходуется на повышение температуры насыщенного раствора. В свою очередь, нагревание насыщенного раствора приводит к увеличению растворимости и плавлению дополнительных порций кристаллогидрата (но уже не за счет подводимого тепла, а за счет изменения растворимости соли), а также к парообразованию при нагревании смеси до 100°C и выше.

В результате этого образуется дисперсная смесь, представляющая собой сложную гетерофазную систему, состоящую из опилок, кристаллогидратов, водно-солевого раствора и пара. Видимо, наличие в этой системе взаимодействующих друг с другом насыщенного солевого раствора, пара и кристаллогидратов не дает температуре смеси повышаться выше определенного значения, зависящего от типа и количества кристаллогидрата. В результате действия перечисленных факторов температура материала со стороны нагревателя повышается, а с другой (удаленной) стороны в момент разрушения кристаллогидратов и нагревания жидкости температура стабилизируется. При этом возникает ситуация, когда температура поверхности материала, удаленная от нагревателя будет понижаться в некотором интервале температур на величину Δt , зависящую от количества и типа кристаллогидрата, а также количества и скорости передаваемого тепла.

Условие, при котором происходит понижение температуры объекта, возникает в том случае, когда при передаче тепла системе происходит распад вещества (например, кристаллогидрат распадается на соль и кристаллизационную воду) с поглощением энергии, либо образование из двух веществ одного вещества, происходящее также с поглощением энергии.

Данному условию удовлетворяют химические вещества, характеризующиеся дефицитом внутренней энергии и удовлетворяющие условию $E_{КА} < E_K + E_A$, где $E_{КА}$, E_K , E_A - внутренние энергии химического вещества и составляющих его компонентов.

К подобным веществам относятся исследованные в данной работе кристаллогидраты минеральных солей, достаточно широко

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ ДРЕВЕСНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

распространенные в природе сода, мирабилит, эпсомит, железокалиевые и алюмокалиевые квасцы, у которых фазовый переход второго рода наблюдается при температуре плавления $t_{пл}$, близкой к комнатной.

ВЫВОДЫ

Таким образом, показана возможность создания древесно-минеральных материалов, понижающих свою температуру при нагревании. Установленные закономерности температурного поведения дисперсных древесно-минеральных материалов могут быть полезны при разработке новых материалов, понижающих свою температуру при нагревании, которые могут найти применение в разных областях техники, в том числе для обеспечения пожарной безопасности, в местах, к которым предъявляются повышенные противопожарные требования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселаго В.Е. Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // УФН. 2003. Т.173. № 7. С. 790-794.
2. Рыжий В.И. Абсолютная отрицательная проводимость, индуцированная микроволновым излучением, в состоянии с нулевым сопротивлением в двумерных электронных системах: история

и современное состояние // УФН. 2005. Т. 175. № 2. С. 205-213.

3. Schmidt M., Kusche R., Hipplet T. et al. Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms / Phys. Rev. Letters, 2001. V. 86, № 7, Pp. 1191-1194.

4. Reyes-Nava J.A., Garson I.L., Michaelian K. Negative Heat Capacity in Nanoclusters / Phys. Rev. B. 67, № 16, 165401, 2003.

5. Michaelian K. and I. Santamaría-Holek Critical analysis of negative heat capacity in nanoclusters // Europhysics Letters, V.79, № 4, 43001, 2007.

6. Nicholls K. W. Predicted reduction in basal melt rates of an Antarctic ice shelf in a warmer climate // Nature 1997. V. 388. № 6641. P. 460-462.

7. Ингель Л.Х. Отрицательная теплоемкость стратифицированных жидкостей // УФН, 2002. Т. 172. № 6. С. 691-699.

8. Леклерк Клод (FR) Гипсовая плита и способ ее изготовления / Патент RU №2266999, 2001.

9. Kallsrom K. Fire resistant wall element US Patent № 4814217, 1999.

10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.Е. Ефремова. СПб: Химия, 1994.

Романов А.Н., д.т.н., доц.,
Ин-т водных и экологических проблем
(ИВЭП) СО РАН, Барнаул,
тел. (8385)666462, E-mail: RAN@iwep.asu.ru,
Романова Н. А.