

01;03

Применение методов численного моделирования к анализу термограмм нагревания и охлаждения воды, характеризующих ее плавление и кристаллизацию

© В.Д. Александров, Н.Н. Голоденко, В.В. Дрёмов,
В.А. Постников, О.В. Соболев, М.В. Стасевич,
Н.В. Щебетовская

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Украина, Донецкая обл., Макеевка
Донецкий национальный технический университет, Донецк
E-mail: cluck@mail.ru

В окончательной редакции 24 декабря 2008 г.

Методами численного моделирования проанализировано дифференциальное уравнение теплопроводности, которое характеризует плавление и кристаллизацию веществ, на примере воды. Установлена корреляция между расчетными и экспериментальными термограммами при использовании наблюдаемых в эксперименте значений температуры разрушения жидкокристаллической структуры — 276 К и температуры взрывной кристаллизации при переохлаждении — 268 К.

PACS: 65.20.De

Анализ термограмм плавления и кристаллизации, полученных методами термического анализа, является достаточно эффективным способом изучения кинетики и тепловых эффектов кристаллизации [1–2]. В этой связи актуальна разработка моделей, описывающих ход температурных кривых нагревания и охлаждения, охватывающих область фазового превращения [3]. Данная работа посвящена численному моделированию кривых нагревания и охлаждения, характеризующих неравновесно-взрывную кристаллизацию (НРВК) из переохлажденного жидкого состояния, а также квазиравновесную кристаллизацию (КРК) при температуре плавления на примере капель воды при использова-

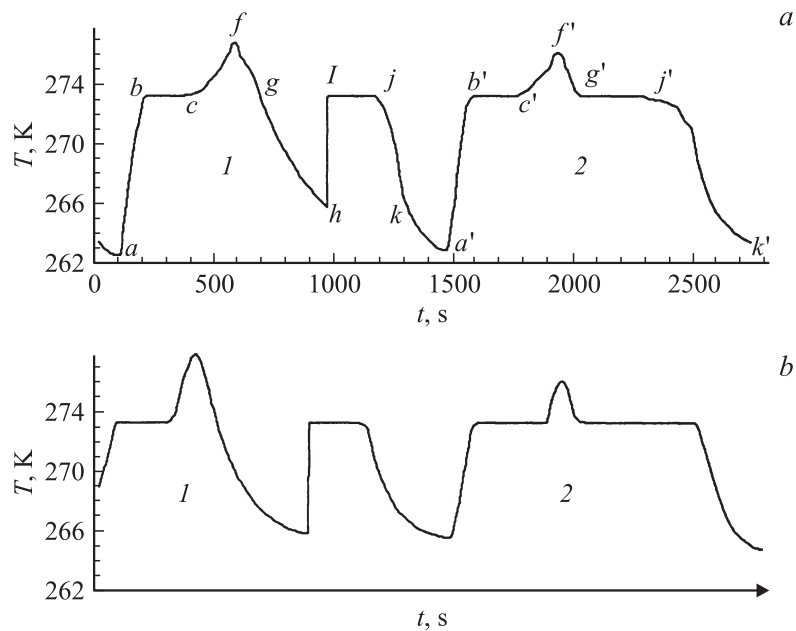


Рис. 1. Экспериментальные (а) и расчетные (b,c) термограммы, характеризующие плавление и кристаллизацию капли воды: b — кристаллизацию неравновесно-взрывного типа; c — кристаллизацию квазиравновесного типа.

нии наблюдаемых в эксперименте значений температуры разрушения жидкокристаллической структуры — 276 К и температуры взрывной кристаллизации при переохлаждении — 268 К. Рассмотрим экспериментальные кривые нагревания и охлаждения на примере воды массой $m = 0.5$ г, полученные нами [1] методами циклического термического анализа. На рис. 1, а представлены термограммы в координатах температура T — время t . На участках $abcf$ (цикл 1) и $a'b'c'f'$ (цикл 2) происходит нагрев воды. Условная горизонтальная линия, проведенная через точки $bcg'j'$, соответствует температуре плавления льда $T_L = 273$ К.

В первом цикле на линии fgh образец охлаждается со скоростью 0.025 К/с. На участке gh вода находится в переохлажденном метастабильном состоянии. Опустившись до некоторой минимальной

точки $T_M = 266$ К, температура резко поднимается до значения T_L (линия hi). Быстрый, со скоростью около 40 К/с, подъем температуры на этом участке свидетельствует о стремительном протекании в объеме переохлажденной воды начального процесса кристаллизации, сопровождающегося выделением теплоты. На участке ij идет дальнейшее изотермическое затвердевание воды при температуре T_L , сменяемое (линия ja') охлаждением затвердевшего образца. На участке $g'j'$ второго цикла кристаллизация происходит квазиравновесно (КРК) при температуре T_L . Мы полагаем, что вода сразу после плавления представляет собой как бы жидкий кристалл (в другой трактовке — в ней присутствуют зародыши твердой фазы). Жидкокристаллическая вода при охлаждении до температуры плавления T_L затвердевает без переохлаждения на собственных затравках — кластерах. При перегреве выше некоторого значения T_K жидкокристаллическая структура разрушается. Такая жидкость может быть переохлаждена до температуры T_M , при которой происходит взрывная кристаллизация.

Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [4] в области переохлаждения gh (рис. 1) идет процесс накопления зародышей и кристаллоподобных кластеров за инкубационный период. Достигнув некоторой критической концентрации в определенной области V_p расплава, зародыши коагулируют друг с другом. За счет теплоты коагуляции (она же теплота кристаллизации объема V_p) весь образец объемом V прогревается на участке hi . Далее (на линии плато) идет изотермическое затвердевание оставшейся части ($V - V_p$) жидкой фазы. С учетом описанных выше термических эффектов возникла задача описания хода процессов методами численного моделирования. Модель основана на анализе тепловой задачи с учетом соответствующих фазовых превращений.

Запишем уравнение теплопроводности в цилиндрической системе координат для случая осевой симметрии:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + g, \quad (1)$$

где c — удельная теплоемкость, ρ — плотность, T — температура, t — время, r — координата, λ — коэффициент теплопроводности, g — мощность тепловых источников в единице объема вещества. Рассматривается образец цилиндрической формы, циклически нагреваемый и охлаждаемый в отсутствие конвекции. Это справедливо для

малых капель в капилляре или в невесомости. Решая уравнение (1) методом сеток [5,6], расставляем на координатной плоскости $r(t)$ узлы с шагом $h = R/N$ вдоль пространственной оси r и с шагом τ вдоль оси времени t . Здесь R — радиус цилиндра, N — число ячеек вдоль радиуса. Нумерацию узлов начинаем с нулевого узла, лежащего на поверхности сферы. Обозначим через T_n^j температуру в узле с координатами $r = (N - n)h$ и $t = j\tau$. Граничное условие для внешней поверхности сосуда ($n = 0$) представляет собой уравнение теплового баланса поверхностного цилиндрического слоя толщиной h :

$$(T_0^{j+1} - T_0^j)c_0^j\rho_0^j h = \alpha(\theta^j - T_0^j)\tau + \lambda_0^j\tau(T_1^{j+1} - T_0^{j+1})/h + g\tau h, \quad (2)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, в соответствии с литературными данными [7] для контакта воздуха с гладкой поверхностью принимаемый равным $\alpha = 5.6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. В левой части равенства (2) записано количество теплоты, затраченное на нагревание (выделившееся при охлаждении) единицы поверхности рассматриваемого цилиндрического слоя от температуры T_0^j до T_0^{j+1} . Первое слагаемое в правой части представляет собой энергию, принесенную в указанный объем из окружающей среды (унесенную в окружающую среду), второе слагаемое — энергию, приносимую из глубины (уносимую в глубину) цилиндра механизмом теплопроводности. Для прилегающего к оси цилиндра слоя ($n = N$) аналогичное (2) уравнение теплового баланса имеет вид

$$(T_N^{j+1} - T_N^j)c_N^j\rho_N^j h/2 = \lambda_{N-1}^j\tau(T_{N-1}^{j+1} - T_N^{j+1})/h + g\tau h/2. \quad (3)$$

В правой части равенства записан поток тепла к прилегающему к оси цилиндра слою и энергия, выделяемая тепловыми источниками, отнесенные к единице площади цилиндра. Начальное условие $T_n^0 = T_i$ задает начальное распределение температуры по радиусу цилиндра. Долю первоначальной фазы в ячейке обозначим η_n^j . Тогда средняя объемная теплоемкость вещества ячейки

$$c_n^j\rho_n^j = c\rho\eta_n^j + c'\rho'(1 - \eta_n^j), \quad (4)$$

где ρ , c , ρ' , c' — плотности и теплоемкости первоначальной фазы и сменяющей фазы соответственно. Теплопроводность вещества ячейки

$$\lambda_n^j = 1/[\eta_n^j/\lambda + (1 - \eta_n^j)/\lambda'], \quad (5)$$

где λ , λ' — коэффициенты теплопроводности первоначальной фазы и сменяющей фазы.

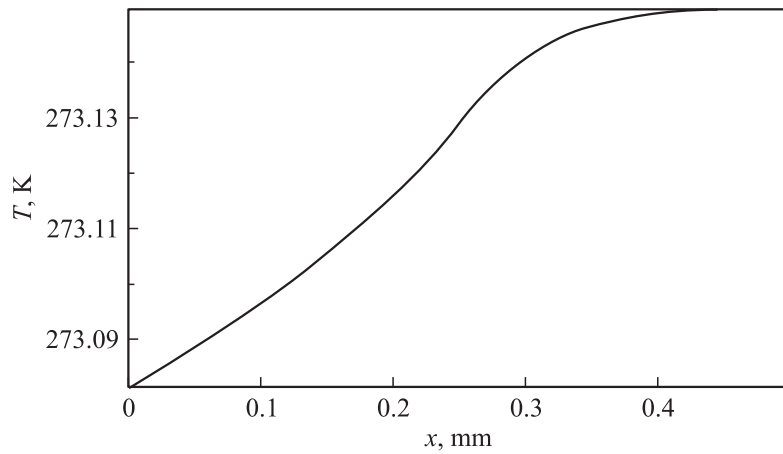


Рис. 2. Распределение температуры от поверхности до оси капилляра через минуту после завершения взрывной кристаллизации.

Если подвод (или отвод) тепла к ячейке за шаг времени

$$\Delta Q_n^j = c_n^j \rho_n^j (T_n^j - T_L) \quad (6)$$

превышает количество теплоты, необходимое для фазового превращения всей остающейся в ячейке первоначальной фазы, или равен ему,

$$|\Delta Q_n^j| \geq L \rho \eta_n^j, \quad (7)$$

где L — удельная теплота фазового перехода, то тепловая мощность, выделяющаяся (или поглощаемая) в единице объема вещества,

$$g_n^j = \pm L \rho \eta_n^j / \tau \quad (8)$$

(плюс для затвердевания, минус — для плавления), а доля первоначальной фазы в ячейке обращается в нуль. Если же

$$|\Delta Q_n^j| < L \rho \eta_n^j, \quad (9)$$

то доля первоначальной фазы в ячейке (плюс для затвердевания, минус — для плавления)

$$\eta_n^{j+1} = \eta_n^j \pm c_n^j \rho_n^j (T_n^{j+1} - T_L) / (L/\rho) \quad (10)$$

и тепловая мощность, выделяющаяся в единице объема,

$$g_n^j = \pm c_n^j \rho_n^j (T_n^j - T_L) \tau. \quad (11)$$

Если температура воды на предшествующем этапе нагрева превышала значение T_K (жидкокристаллическая структура была разрушена), то на этапе охлаждения операции (4)–(11) включаются лишь при достижении температуры T_M ; если же температура T_K на предшествующем этапе нагрева не достигалась, то операции (4)–(11) включаются уже при достижении температуры T_L . На этапе нагрева эти операции включаются при достижении температуры T_L .

На рис. 1, *b* приведены расчетные термограммы воды на оси стеклянного капилляра с внутренним диаметром 1 мм и внешним — 2.5 мм. На этапе нагревания температура окружающего воздуха принималась равной $T_L + 15$ К, на этапе охлаждения — $T_L - 15$ К. На рис. 2 показано распределение температуры через минуту после завершения взрывной кристаллизации. Расчетные кривые отображают наблюдаемые в эксперименте последовательные этапы термоциклирования (нагрев, плавление, охлаждение) и различные виды кристаллизации: квазиравновесной без переохлаждения и неравновесно-взрывной с соответствующим предкристаллизационным переохлаждением.

Список литературы

- [1] Александров В.Д., Баранников А.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 77. № 4. С. 595–599.
- [2] Александров В.Д., Постников В.А. // Украинский хим. журнал. 2004. Т. 70. № 10. С. 98–103.
- [3] Баландин Г.Ф. Основы теории формирования отливки. М.: Машиностроение, 1979.
- [4] Александров В.Д., Постников В.А. // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 6. С. 64–69.
- [5] Кузьмин Ю.Н. // ЖТФ. 1966. Т. 36. № 2. С. 230–238.
- [6] Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука. 1984. 288 с.
- [7] Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.