

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКОНА ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ В ПОЛИМЕРЕ

Н.П. Жуков<sup>1</sup>, Н.Ф. Майникова<sup>2</sup>, И.В. Рогов<sup>1</sup>, С.С. Никулин<sup>1</sup>

Кафедры: «Гидравлика и теплотехника» (1); *teplotehnika@nnn.tstu.ru*;  
«Теория машин, механизмов и детали машин» (2), ГОУ ВПО «ТГТУ»

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** неразрушающий контроль; твердофазный переход; теплофизические свойства; теплота фазового перехода.

**Аннотация:** Представлены теоретические выкладки, позволяющие определить неразрушающим способом закон движения границы фазового перехода в полуограниченном теле из полимерного материала при нагреве от плоского круглого нагревателя постоянной мощности. Приведены численный и экспериментальный примеры реализации.

### Обозначения

$a$  – температуропроводность, м<sup>2</sup>/с;

$Q_n$  – теплота фазового перехода, Дж/м<sup>3</sup>;

$q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;

$R_{пл}$  – радиус плоского нагревателя, м;

$R$  – радиус сферического нагревателя, м;

$r$  – пространственная координата, м;

$T$  – избыточная температура, °С;

$T_n$  – температура перехода, °С;

$x$  – пространственная координата, м;

$\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);

$\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  – время, с;

$\tau_n$  – время, прошедшее с момента возникновения фазового перехода, с.

### Аббревиатуры

ИЗ – измерительный зонд;

НК – неразрушающий контроль;

ПМ – полимерный материал;

ПТФЭ – политетрафторэтилен;

ТП – термоприемник;

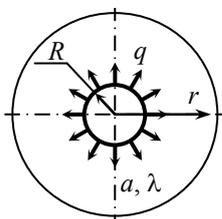
ТФС – теплофизические свойства;

ФП – фазовый переход.

### Введение

Информация о структурных переходах (фазовых, релаксационных) в полимерных материалах необходима для назначения технологических режимов их переработки в изделия и дальнейшей эксплуатации. Разработка метода определения закона движения границы структурного перехода в ПМ при неразрушающем теплофизическом контроле готовых изделий и образцов актуальна, так как аналитические методы решения краевых задач, относящихся к областям с движущимися

границами, существенно упрощаются, когда движение границы (например, границы раздела фаз при твердофазных переходах в кристаллических ПМ) известно.



**Рис. 1.** Тепловая схема системы с поверхностным сферическим нагревателем

### Постановка задачи и математическая модель

Рассмотрим задачу о распространении тепла в сферическом пространстве (рис. 1). Начальная температура тела из ПМ во всех точках

одинакова и равна нулю. В момент времени  $\tau=0$  на сферической поверхности с координатами  $r=R$  начинает действовать источник тепла с поверхностной мощностью  $q$ . При температуре  $T=T_{\text{п}}$  полимер имеет твердофазный переход в кристаллической составляющей материала. Теплота фазового перехода –  $Q_{\text{п}}$ . Теплофизические свойства тела в результате ФП меняются незначительно. Необходимо найти распределение температуры внутри тела в любой момент времени. До тех пор, пока температура в любой точке тела меньше  $T_{\text{п}}$ , задача будет описываться классическим уравнением теплопроводности в сферических координатах с граничными условиями второго рода на поверхности с координатами  $r=R$ . Решение задачи известно [1]:

$$T(r, \tau) = \frac{R^2 q}{\lambda r} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{r-R}{\sqrt{a\tau}} \right) - \exp \left( \frac{r-R}{R} + \frac{a\tau}{R^2} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{r-R}{\sqrt{a\tau}} + \frac{\sqrt{a\tau}}{R} \right) \right\}. \quad (1)$$

Наибольшая температура исследуемого тела будет у поверхности с координатой  $r=R$ . Эта температура на момент времени  $\tau_{0\text{п}}$ , соответствующий началу ФП, определяется выражением

$$T_{\text{п}} = \frac{R q}{\lambda} \left\{ 1 - \exp \left( \frac{a\tau_{0\text{п}}}{R^2} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{\sqrt{a\tau_{0\text{п}}}}{R} \right) \right\}. \quad (2)$$

Выражения (1), (2) в безразмерной форме имеют вид:

$$\Theta(\zeta, \text{Fo}) = \frac{1}{\zeta} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{\zeta-1}{\sqrt{\text{Fo}}} \right) - \exp(\zeta-1+\text{Fo}) \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{\zeta-1}{\sqrt{\text{Fo}}} + \sqrt{\text{Fo}} \right) \right\}, \quad (3)$$

$$\Theta_{\text{п}} = 1 - \exp(\text{Fo}_{0\text{п}}) \operatorname{erfc}(\sqrt{\text{Fo}_{0\text{п}}}), \quad (4)$$

где  $\Theta = T/T_{\text{max}}$ ;  $\Theta_{\text{п}} = T_{\text{п}}/T_{\text{max}}$ ;  $\zeta = r/R$ ;  $\text{Fo} = a\tau/R^2$ ;  $T_{\text{max}} = qR/\lambda$ .

В момент образования новой фазы начальное распределение температуры определяется зависимостью

$$\Theta_0(\zeta) = \frac{1}{\zeta} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{\zeta-1}{\sqrt{\text{Fo}_{0\text{п}}}} \right) - \exp(\zeta-1+\text{Fo}_{0\text{п}}) \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{\zeta-1}{\sqrt{\text{Fo}_{0\text{п}}}} + \sqrt{\text{Fo}_{0\text{п}}} \right) \right\}, \quad (5)$$

а распределение температуры в теле в любой момент времени находится из задачи стефановского типа:

$$\frac{\partial}{\partial \text{Fo}} \Theta_{1\text{ф}}(\zeta, \text{Fo}) = \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \zeta^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{1\text{ф}}(\zeta, \text{Fo}) \right)}{\zeta^2}, \quad \text{Fo} > 0, \quad 1 < \zeta < \zeta_{\text{п}}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial \text{Fo}} \Theta_{2\text{ф}}(\zeta, \text{Fo}) = \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \zeta^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{2\text{ф}}(\zeta, \text{Fo}) \right)}{\zeta^2}, \quad \text{Fo} > 0, \quad \zeta_{\text{п}} < \zeta < \infty; \quad (7)$$

$$\Theta_{2\text{ф}}(\zeta, 0) = \Theta_0(\zeta), \quad \zeta > 1; \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{1\text{ф}}(1, \text{Fo}) = -1, \quad \text{Fo} > 0; \quad (9)$$

$$\Theta_{2\text{ф}}(\infty, \text{Fo}) = 0, \quad \text{Fo} > 0; \quad (10)$$

$$\Theta_{1\phi}(\zeta_{\pi}(Fo), Fo) = \Theta_{2\phi}(\zeta_{\pi}(Fo), Fo) = \Theta_{\pi}, \quad Fo > 0; \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{1\phi}(\zeta_{\pi}(Fo), Fo) \right) - \left( \frac{\partial}{\partial \zeta} \Theta_{2\phi}(\zeta_{\pi}(Fo), Fo) \right) = \Omega_{\pi} \left( \frac{\partial}{\partial Fo} \zeta_{\pi}(Fo) \right), \quad Fo > 0. \quad (12)$$

Здесь  $\zeta_{\pi} = f(Fo)$  – свободная граница, которая не задана и подлежит определению вместе с безразмерными температурами  $\Theta_{1\phi}(\zeta, Fo)$  и  $\Theta_{2\phi}(\zeta, Fo)$  в новой (индекс «1ф») и старой (индекс «2ф») фазах;  $\Omega_{\pi} = Q_{\pi} a / (qR)$  – скрытая теплота фазового перехода в безразмерном представлении.

При условии, что поверхность с координатой  $r = R$  достигает  $T_{\pi}$  при больших значениях  $Fo$ , начальное условие (8) в безразмерной форме имеет вид

$$\Theta_{2\phi}(\zeta, 0) = \frac{1}{\zeta} \left\{ 1 - (1 - \Theta_{\pi}) \left( \frac{1}{\frac{1}{2}(\zeta - 1)(1 - \Theta_{\pi})^2 + 1} - \zeta + 1 \right) \right\}. \quad (13)$$

Для определения закона движения границы ФП применены два варианта преобразований.

**Вариант 1.** Считаем, что закон движения границы ФП такой же, как закон движения изотермы с температурой  $T_{\pi}$  в случае отсутствия перехода. В результате получено выражение

$$\Theta_{\pi} = \frac{1}{\zeta_{\pi}} \left\{ 1 - \frac{\zeta_{\pi} - 1}{\sqrt{\pi} \sqrt{Fo^*}} - \frac{\sqrt{Fo^*}}{\sqrt{\pi} \left( \frac{1}{2} \zeta_{\pi} - \frac{1}{2} + Fo^* \right)} \right\}, \quad \text{где } Fo^* = Fo + \frac{1}{\pi(1 - \Theta_{\pi})^2}. \quad (14)$$

Решение уравнения (14) имеет вид

$$\begin{aligned} \zeta_{\pi}(Fo) = \frac{1}{2} \left( -2\Theta_{\pi}\pi Fo^{*2} + \pi Fo^* - 2\sqrt{\pi} Fo^{*3/2} + 2\sqrt{\pi} Fo^{*1/2} + \Theta_{\pi}\pi Fo^* + \right. \\ \left. + \left[ \pi^2 Fo^{*2} - 2\Theta_{\pi}\pi^2 Fo^{*2} + 4\Theta_{\pi}\pi^2 Fo^{*3} + \Theta_{\pi}^2 \pi^2 Fo^{*2} - 2\Theta_{\pi}\pi^{3/2} Fo^{*5/2} + \right. \right. \\ \left. \left. + 8\Theta_{\pi}\pi^{3/2} Fo^{*7/2} + 4\pi Fo^{*3} - 8\pi Fo^{*2} + 4\Theta_{\pi}^2 \pi^2 Fo^{*4} - 4\Theta_{\pi}^2 \pi^2 Fo^{*3} + \right. \right. \\ \left. \left. + 4\pi^{3/2} Fo^{*5/2} \right]^{1/2} \right) / \left( 4\Theta_{\pi}^2 \pi^2 Fo^* + \sqrt{\pi} Fo^{*1/2} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Выражение (15) имеет достаточно сложный вид для применения его на практике. Введем дополнительные упрощения. Предполагаем, что  $\zeta_{\pi} - 1 < Fo$ .

*Случай 1.* Пренебрегаем в выражении (14) величинами  $\frac{\zeta_{\pi} - 1}{\sqrt{\pi} \sqrt{Fo^*}}$  и  $\frac{1}{2} \zeta_{\pi} - \frac{1}{2}$ .

Решение имеет вид

$$\zeta_{\pi}(Fo) = \frac{\sqrt{Fo\pi(1 - \Theta_{\pi})^2 + 1} - 1 + \Theta_{\pi}}{\Theta_{\pi} \sqrt{Fo\pi(1 - \Theta_{\pi})^2 + 1}}. \quad (16)$$

Случай 2. Пренебрегаем в выражении (14) величиной  $\frac{1}{2}\zeta_{\Pi} - \frac{1}{2}$ . Решение имеет вид

$$\zeta_{\Pi}(Fo) = \frac{\sqrt{Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + 1}}{\Theta_{\Pi}\sqrt{Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + 1} - \Theta_{\Pi} + 1}. \quad (17)$$

**Вариант 2.** Закон движения границы ФП должен удовлетворять следующим условиям.

*Условие 1.* В момент времени  $Fo=0$  координата границы перехода должна соответствовать  $\zeta_{\Pi} = 1$ .

*Условие 2.* При отсутствии ФП в теле возникает квазистационарное температурное поле, определяемое выражением  $\Theta_{ст}(\zeta) = 1/\zeta$ . Очевидно, что подобное квазистационарное распределение температуры соответствует и случаю с ФП. При  $Fo \rightarrow \infty$  координата перехода должна принимать значение  $\zeta_{\Pi} = 1/\Theta_{\Pi}$ . Условие 2 применимо для ФП, сопровождающегося поглощением тепла.

*Условие 3.* Граница перехода будет отставать от движения изотермы с соответствующей температурой в случае отсутствия ФП, если переход идет с поглощением тепла, и опережать, если он идет с выделением тепла.

Для получения закона движения границы ФП в качестве искомым были подобраны функции, удовлетворяющие условиям 1 и 2.

По варианту 1 на основании выражений (16) и (17):

$$\zeta_{\Pi}(Fo) = \frac{(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + m^{1/k})^k - (1-\Theta_{\Pi})m}{\Theta_{\Pi}(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + m^{1/k})^k}, \quad k > 0, m > 0; \quad (18)$$

$$\zeta_{\Pi}(Fo) = \frac{(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + m^{1/k})^k}{\Theta_{\Pi}(Fo\pi(1-\Theta_{\Pi})^2 + m^{1/k})^k + (1-\Theta_{\Pi})m}, \quad k > 0, m > 0. \quad (19)$$

По варианту 2:

$$\zeta_{\Pi}(Fo) = \frac{Fo^k + m}{\Theta_{\Pi}Fo^k + m}, \quad k > 0, m > 0. \quad (20)$$

Подбор варьируемых параметров  $k$  и  $m$  найденных функций осуществляется таким образом, чтобы удовлетворялось условие 3 при наилучшем приближении к данным, полученным в результате численного решения задачи (6)–(12) с учетом эквивалентности радиусов реального круглого плоского и модельного сферического источников тепла (см. рис. 1).

### Численная реализация

На рис. 2, 3 представлены зависимости  $\zeta_{\Pi} = f(Fo)$ , полученные численным решением задачи (6)–(12) методом конечных элементов с помощью программного пакета ELCUT [3] (точки) и по формулам (19)–(20) (линии).

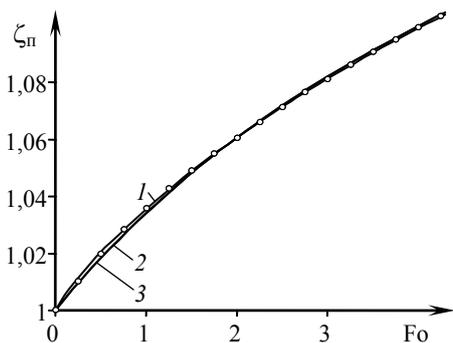


Рис. 2. Зависимости  $\zeta_{п} = f(Fo)$ , полученные при  $\Omega_{п} = 5$  и  $\Theta_{п} = 0,7$  численным решением (точки) и по формулам: 1 – (20); 2 – (18); 3 – (19)

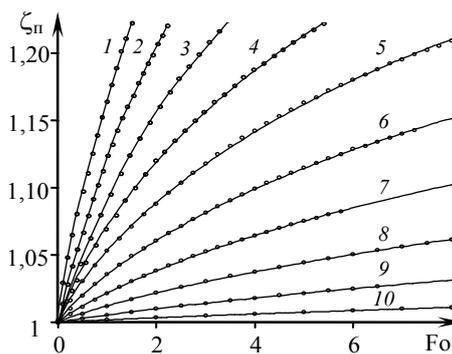


Рис. 3. Зависимости  $\zeta_{п} = f(Fo)$ , полученные численным решением (точки) и по формуле (20) (линии) при  $\Omega_{п} = 5$  и различных  $\Theta_{п}$ : 1 – 0,45; 2 – 0,5; 3 – 0,55; 4 – 0,6; 5 – 0,65; 6 – 0,7; 7 – 0,75; 8 – 0,8; 9 – 0,85; 10 – 0,9

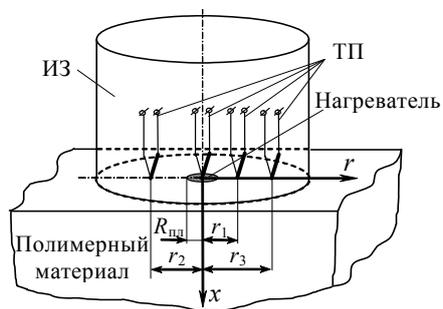


Рис. 4. Измерительная схема

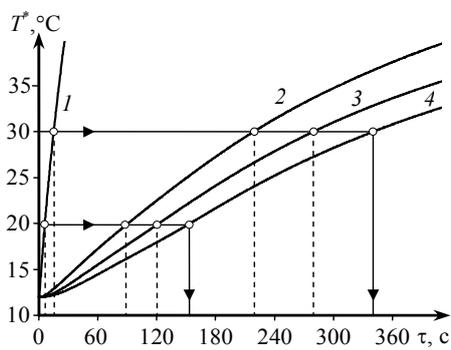


Рис. 5. Термограммы, зафиксированные на ПТФЭ: 1 – в центре нагревателя; 2, 3, 4 – на расстояниях 7, 8, 9 мм соответственно

радиусом  $R_{пл}$ , встроенного в подложку измерительного зонда. Температурное распределение на поверхности исследуемого полимерного тела контролировали несколькими термоприемниками.

На рис. 5 представлены экспериментальные термограммы, снятые на изделии из политетрафторэтилена в центре плоского круглого нагревателя и на расстояниях 7, 8, 9 мм от центра. Условия проведения опыта: начальная температура  $T_0 = 12^\circ\text{C}$ ; временной шаг измерения температуры  $\Delta\tau = 0,2\text{ с}$ ;  $R_{пл} = 4\text{ мм}$ ; мощность, подаваемая на нагреватель,  $W = 1,13\text{ Вт}$ .

### Результаты экспериментальных исследований

Предложенный математический подход и полученные математические модели (18)–(20) позволили реализовать на практике метод неразрушающего определения законов движения границ твердофазных переходов в ряде полимерных материалов (политетрафторэтилене, коксонаполненном политетрафторэтилене, полиамидах) с помощью информационно-измерительной системы, детальное описание которой представлено в работе [2].

При практической реализации метода использована следующая аналогия развития теплового процесса: при больших значениях  $\tau$  поверхностный сферический нагреватель может быть заменен эквивалентным ему плоским круглым нагревателем малого радиуса [2]. Измерительная схема с таким нагревателем представлена на рис. 4.

Тепловое воздействие на исследуемое тело осуществляли с помощью нагревателя, выполненного в виде диска

Известно, что в ПТФЭ происходят полиморфные превращения при температурах, весьма далеких от области плавления ( $T_{пл} = 327\text{ }^\circ\text{C}$ ). При температуре ниже  $19,6\text{ }^\circ\text{C}$  элементарная ячейка ПТФЭ имеет триклиническую структуру. В интервале  $19,6\dots 30\text{ }^\circ\text{C}$  существует гексагональная элементарная ячейка. При температуре выше  $30\text{ }^\circ\text{C}$  стабильной становится псевдогексагональная решетка. Удельная теплота переходов составляет  $4,0 \pm 0,5$  и  $1,2 \pm 0,3$  кДж/кг соответственно.

По уравнению (20) с учетом значений ТФС, геометрических и режимных параметров опыта, полученных значений  $\tau_i$  для термограмм 1–3 (см. рис. 5) найдены законы движения границ  $\zeta_{п} = f(\text{Fo}_{п})$  первого ( $T_{п1} = 19,6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Theta_{п1} = 0,0425$ ) и второго ( $T_{п2} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Theta_{п2} = 0,1005$ ) переходов в ПТФЭ:

$$\zeta_{п1}(\text{Fo}_{п}) = \frac{\text{Fo}_{п}^{0,6821} + 0,5988}{0,0425\text{Fo}_{п}^{0,6821} + 0,5988}; \quad (21)$$

$$\zeta_{п2}(\text{Fo}_{п}) = \frac{\text{Fo}_{п}^{1,078} + 1,725}{0,1005\text{Fo}_{п}^{1,078} + 1,725}. \quad (22)$$

На рис. 6 представлены графики зависимостей (21) и (22), на которых точками показаны значения  $\text{Fo}_{п} = \text{Fo} - \text{Fo}_{0п}$ , соответствующие экспериментальным значениям  $\tau_{п} = \tau - \tau_{0п}$ , полученным для координаты  $r = 9$  мм по термограмме 4 (см. рис. 5).

Таким образом, предложенная математическая модель позволяет реализовать на практике метод неразрушающего определения закона движения границы фазового перехода в ПМ.

#### Список литературы

1. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М. : Наука, 1964. – 488 с.
2. Многомодельные методы в микропроцессорных системах неразрушающего контроля теплофизических характеристик материалов / С.В. Мищенко [и др.]. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – 112 с.
3. ELCUT : Моделирование двумерных полей методом конечных элементов. Версия 5.1. Руководство пользователя. – СПб. : Произв. кооператив ТОР, 2003. – 249 с.

### Determining the Motion Dynamics of Phase Separation Border in Polymer

N.P. Zhukov, N.F. Maynikova, N.V. Rogov, S.S. Nikulin

Departments: "Hydraulics and Heat Engineering" (1); [teplotehnika@nnn.tstu.ru](mailto:teplotehnika@nnn.tstu.ru); "Theory of Machines, Mechanisms and Machine Parts" (2), TSTU

**Key words and phrases:** non-destructive control; phase transfer heat; solid-state transformation; thermo-physical properties.

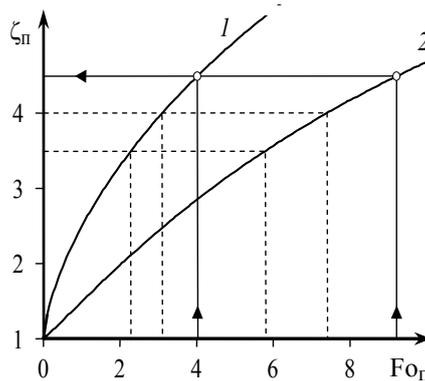


Рис. 6. Зависимости:

1 –  $\zeta_{п1} = f(\text{Fo}_{п})$ ; 2 –  $\zeta_{п2} = f(\text{Fo}_{п})$

**Abstract:** The paper presents calculations enabling to determine through non-destructive technique the dynamics of phase transfer border in semi-bounded body made from polymer material subject to heating from flat round heater with constant power. The numerical and experimental ways of implementation are given.

#### *References*

1. Karslou, G. Heat conductivity of solid body / G. Karslou, D. Eger. – M. : Nauka, 1964. – 488 p.
2. Multi-model methods in microprocessor systems of non-destructive control and thermo-physical properties of materials / S.V. Mishchenko [and others]. – Tambov : Izd-vo Tamb. gos. texn. un-ta, 2001. – 112 p.
3. ELCUT : Modeling of two-dimensional fields by finite elements method. Versiya 5.1. Operator manual. – SPb. : Proizv. kooperativ TOR, 2003. – 249 p.

---

### **Bestimmung des Bewegungsgesetzes der Grenze der Phasenteilung im Polymer**

**Zusammenfassung:** Es sind die theoretischen Berechnungen, die vom nicht-zerstörenden Verfahren das Bewegungsgesetz der Grenze der Phasenübergang im halbbegrenzten Körper aus dem Polymerstoff bei der Erwärmung vom flachen runden Erhitzer der ständigen Kapazität zu bestimmen erlauben, dargelegt. Es sind die quantitativen und experimentalen Beispiele der Realisierung angeführt.

---

### **Définition de la loi du mouvement de la limite de la division des phases dans le polymère**

**Résumé:** Sont présentés les fondements théoriques permettant de définir par le moyen non destructif de la loi du mouvement de la limite de la transition de phase dans un corps semi-limité de polymère lors du chauffage à partir d'un appareil de chauffage rond et plat avec une puissance constante. Sont cités les exemples des réalisations numériques et expérimentales.

---

**Авторы:** *Жуков Николай Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Гидравлика и теплотехника»; *Майникова Нина Филипповна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Теория машин, механизмов и деталей машин»; *Рогов Иван Владимирович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Гидравлика и теплотехника»; *Никулин Сергей Сергеевич* – ассистент кафедры «Гидравлика и теплотехника», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент** *Беляев Павел Серафимович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка полимеров и упаковочное производство», декан факультета «Техническая кибернетика» ГОУ ВПО «ТГТУ».