

Разработка и апробация методики непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке

Егор Владимирович Матвеев^{1✉}, Валентин Викторович Берестов²

^{1, 2} Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

¹maegor@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0002-8666-1170>

²vberestov97@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5158-1963>

Аннотация. Рассмотрены методы непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов в процессе микроволновой термообработки на частоте 2,45 ГГц. Показано, что непосредственное измерение массы образца электронными весами в ходе микроволновой обработки затруднено, поскольку внутри рабочей камеры невозможно использовать проводящие материалы из-за наводок в них токов, искажающих результаты измерений. Предложена методика непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке. Методика основана на методах термогравиметрического анализа. Разработана оригинальная измерительная система, реализующая указанную методику и состоящая из отдельных модулей: находящегося внутри рабочей камеры подвеса с образцом и расположенных снаружи камеры тензодатчика, спектрометра и систем обработки и преобразования сигнала. Применение модульной компоновки позволяет максимально удалить измерительную систему от источника электромагнитного излучения, избежать искажения сигнала и изолировать измерительное оборудование от микроволнового воздействия. Разработанная методика непрерывного измерения массы образцов при микроволновой термообработке апробирована, и получены зависимости изменения массы, которые позволили выявить два характерных этапа карбонизации материала, различающихся скоростью изменения массы образца. Суммарная погрешность методики составляет менее 1 %, при этом основной вклад в погрешность вносит ошибка квантования при аналого-цифровом преобразовании. Предложенную методику можно применять при работе систем автоматизированного управления процессами микроволновой обработки материалов.

Ключевые слова: измерения массы, диэлектрический материал, микроволновая термообработка, термогравиметрия, спектральная пирометрия, тензодатчик, хлопковый пух

Финансирование: исследования проведены в ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий» в рамках государственного задания 2022 г. по проекту FNER-2022-0002.

Для цитирования: Матвеев Е. В., Берестов В. В. Разработка и апробация методики непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке // Измерительная техника. 2022. № 12. С. 30–34. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-12-30-34>

Development and testing of a method for continuous mass measurement dielectric materials samples during microwave heat treatment

Egor V. Matveev^{1✉}, Valentin V. Berestov²

^{1, 2} Research Institute of Advanced Materials and Technology, Moscow, Russia

¹maegor@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0002-8666-1170>

²vberestov97@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5158-1963>

Abstract. The paper considers methods of continuous measurement of dielectric material samples mass during microwave heat treatment at a frequency of 2.45 GHz. It is known that the direct measurement of the sample mass by electronic scales during microwave treatment is a complex problem. The main limiting factor is the difficulty of using conductive materials inside the working chamber due to the induction of currents in them, which distort the measurement results. The paper proposes a technique for continuously measuring the mass of dielectric material samples during microwave heat treatment. The technique is based on thermogravimetric analysis methods. We developed an original measuring system based on the theoretical technique. It consists of separate modules – a hanger with a sample (inside the working chamber) and a strain gauge, a spectrometer and signal processing and conversion systems (all outside the chamber). The use of a modular layout has a number of advantages. It allows the measuring system to be as far away as possible from the source of electromagnetic radiation. Therefore, it allows to avoid signal distortion and isolate the measuring equipment from microwave influence. The developed technique of continuous measurement of sample mass during microwave heat treatment was tested. The dependences of mass changes were obtained.

These dependencies revealed two characteristic stages of material carbonization which differ in the rate of change in sample mass. The total error of the technique is less than 1 %. The quantization error makes the main contribution to the error in the analog-to-digital conversion. The proposed technique can be used in automated control systems for microwave processing of materials.

Keywords: mass measurements, dielectric material, microwave heat treatment, thermogravimetry, spectral pyrometry, strain gauge, cotton linter

Financial Support: the research was carried out at the Research Institute of Advanced Materials and Technology in the framework of the state task of 2022 under the project FNER-2022-0002.

Введение. Совершенствование методов непрерывного измерения массы изделий в процессе микроволновой термообработки является актуальной задачей для химической и обрабатывающей промышленности при решении различных задач: спекания неорганических порошков, обработки руды, сушки материалов, приготовления катализаторов, переработки полимеров и пр. [1–6]. Классические методы термогравиметрического анализа подробно описаны и широко применяются в настоящее время. Однако специфика термообработки в сильных микроволновых полях требует особых методов измерения массы из-за необходимости экранирования средств измерений, устранения возможных искажений распределения поля, вносимых измерительным оборудованием, а также из-за сложности использования термпар вследствие сильных наводок на них [7].

Под микроволновым воздействием на материал в настоящей работе понимаем тепловое действие энергии электромагнитных волн частотой 2,45 ГГц, в результате которого часть этой энергии рассеивается внутри материала, нагревая его. В ходе нагрева масса материала может изменяться, что связано с химическими превращениями при повышении температуры.

Термогравиметрический анализ (ТГА) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры и/или времени [8]. Часто совместно с ТГА применяется метод деривативной термогравиметрии. В рамках этого метода численным дифференцированием определяется производная от ТГА-сигнала (скорость изменения массы), что позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение массы происходит наиболее быстро [9]. ТГА – сравнительно недорогой, быстродействующий и простой в использовании метод определения температуры деградации биополимеров (в частности, целлюлозосодержащих), влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества [10].

В источниках [1–6, 11] широко представлены различные варианты реализации методов ТГА для решения различных задач высокотемпературной микроволновой обработки материалов.

При непрерывном измерении массы в ходе микроволнового нагрева существует ряд трудностей. В частности, из-за искажения показаний вследствие наводок электронные весы необходимо размещать вне рабочей зоны микроволновой камеры. В этом случае необходимо обеспечить передачу усилия, создаваемого весом обрабатываемого образца, на весы. В работе [4] предложен вариант решения задачи,

закрывающийся в том, что подложка с расположенным на ней образцом закреплена на одном конце вертикально расположенного стержня из диэлектрического материала, проходящего через отверстие в дне микроволновой камеры и опирающегося другим концом на платформу весов. Однако при такой схеме возможны погрешности измерения массы, обусловленные возможным отклонением стержня от вертикального положения. Кроме того, в данной схеме возможен выход паразитного микроволнового излучения через отверстие для ввода стержня, поскольку стержень и отверстие, по сути, образуют волновод, частично заполненный диэлектриком.

Цель настоящего исследования заключается в разработке методики и измерительной системы непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке. Методика основана на методах ТГА и позволяет контролировать температуру методами спектральной пирометрии. Предлагаемая система состоит из отдельных модулей: подвеса с образцом, тензодатчика, спектрометра и систем обработки и преобразования сигнала. Модульная компоновка позволяет максимально удалить измерительную систему от источника электромагнитного излучения, и таким образом одновременно избежать искажения сигнала и изолировать измерительное оборудование от микроволнового воздействия.

Методика измерения массы при микроволновой термообработке. Для передачи создаваемого образцом усилия на платформу весов в настоящей работе предложена и реализована следующая схема: образец располагают на кварцевой подставке, подвешенной на базальтовых нитях к балке тензодатчика, который размещён на верхней стенке микроволновой камеры. Тензодатчик одноточечного типа (Beijing XNQ Electric Co, КНР), класс точности С3 по ГОСТ 8.631-2013 (OIML R 60:2000)¹, наибольший предел измерения 30 г, рабочий коэффициент передачи $(0,5 \pm 0,05)$ мВ/В, комбинированная погрешность не более $\pm 0,02$ % максимального измеряемого значения.

Несмотря на то, что базальтовые волокна могут иметь диэлектрические потери (тангенс угла диэлектрических потерь примерно 0,01 в диапазоне частот 1–6 ГГц [12]), по сравнению с аналогичными стекловолокнами и волокнистыми полимерными материалами они обладают лучшими механическими свойствами [13], устойчивостью к растворам щелочей и кислот, а также к высоким (более 800 °С) температурам и открытому пламени [14], что делает их пригодными для применения в качестве подвеса при изучении процессов в агрессивных средах и при повышенных температурах.

¹ ГОСТ 8.631–2013 (OIML R 60:2000). ГСИ. Датчики весоизмерительные. Общие технические требования. Методы испытаний.

Отверстие для ввода нити в камеру можно рассматривать как отрезок запердельного волновода круглого сечения диаметром d и длиной l , равными 3 мм, для рабочей частоты источника микроволновой энергии $f=2,45$ ГГц. При этом электромагнитная волна, проходящая через отверстие наружу, испытывает ослабление порядка 30 дБ по мощности [15]. Для увеличения ослабления, например до 60 дБ, можно дополнительно использовать штупцер в виде запердельной трубки диаметром 3 мм и длиной 6 мм. Использование в качестве передаточного звена диэлектрического стержня, описанного в работе [4], приводит к увеличению критической длины волны такого запердельного волновода, уменьшению вносимого ослабления излучаемой из камеры микроволновой энергии и увеличению мощности паразитного микроволнового излучения почти вдвое [15].

Экспериментальная установка. На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Микроволновая камера 1 выполнена в форме полого куба со стороной 600 мм, в центре верхней стенки которого установлен источник микроволновой энергии магнетронного типа со встроенным блоком питания и панелью управления 2. Также в верхней стенке на небольшом расстоянии от источника выполнено отверстие диаметром 3 мм для пропускания нити подвеса, с помощью которой кварцевая подставка с образцом 10 закрепляется на

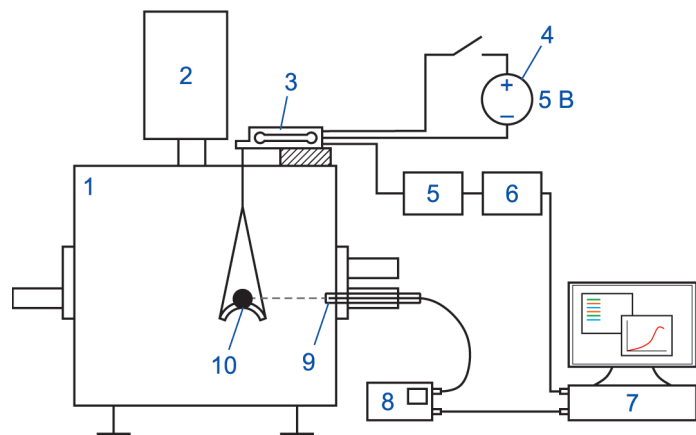


Рис. 1. Схема установки для определения изменения массы образца в процессе микроволновой термообработки с помощью тензодатчика и измерения температуры образца методом спектральной пирометрии:

1 – микроволновая камера; 2 – источник микроволновой энергии магнетронного типа; 3 – тензодатчик; 4 – источник питания; 5 – модуль аналого-цифрового преобразователя; 6 – микроконтроллер; 7 – персональный компьютер; 8 – спектрометр; 9 – оптический зонд спектрометра; 10 – кварцевая подставка с образцом

Fig. 1. Diagram of an experimental setup for detecting changes in the sample's mass during microwave heat treatment using a strain gauge and measuring the sample's temperature via spectral pyrometry:

1 – microwave chamber; 2 – magnetron type microwave energy source; 3 – strain gauge; 4 – power supply; 5 – analog-digital converter module; 6 – microcontroller; 7 – personal computer; 8 – spectrometer; 9 – spectrometer optical probe; 10 – quartz support with sample

балке тензодатчика 3. Для измерения потери массы образца Δm в процессе микроволновой обработки к тензодатчику прикладывается постоянное электрическое напряжение 5 В от источника 4, а выходной сигнал с тензодатчика снимается с помощью модуля аналого-цифрового преобразователя 5, подвергается предварительной обработке микроконтроллером 6 и далее передается на персональный компьютер 7 для его дальнейшей обработки специализированной программой CoolTerm (Roger Meier, сайт: <http://freeware.the-meiers.org/>). Изменение выходного напряжения тензодатчика прямо пропорционально приложенной нагрузке.

Одновременно с измерением Δm во время микроволновой карбонизации измеряется температура образца методом спектральной пирометрии [16] спектрометром HR 2000+ (Ocean Optics, США) в диапазоне ближнего инфракрасного излучения (650–1080 нм) 8 с оптическим зондом 9, направленным на образец. Полученные интенсивности теплового излучения образца обрабатываются непрерывно (время интегрирования $\tau=0,12$ с) в программе Multi Spectral Pyrometry (собственная разработка ФГБНУ «НИИ ПМТ», автор Тимченко Н. И.). Наименьшее значение температуры, фиксируемой методом спектральной пирометрии с используемым оборудованием, составляет около 400 °С.

Источники погрешностей при непрерывном измерении массы образцов. При непрерывных измерениях массы тензодатчик может быть причиной возникновения дополнительной погрешности из-за влияния на него температуры и электромагнитных полей. Однако нагрев тензодатчика, обусловленный конвективной передачей тепла от карбонизируемого образца в условиях естественной конвекции внутри микроволновой камеры, в ходе эксперимента не превышает верхнего предела термокомпенсации тензодатчика (40 °С). В то же время, применяемое для нагрева образца микроволновое излучение не оказывает существенного влияния на результаты измерений тензодатчиком, поскольку отверстие для ввода нити (диаметром 3 мм) является запердельным волноводом для данной длины волны (122,5 мм при частоте 2,45 ГГц), многократно понижающим мощность проходящего через него излучения. Таким образом, погрешности из-за воздействия температуры и электромагнитных полей в условиях данного эксперимента полагаются незначительными и не влияющими на результаты измерений массы.

Построение градуировочной кривой тензодатчика. Предварительно тензодатчик откалиброван по следующему алгоритму. На балке тензодатчика на базальтовых нитях подвешена подставка, на которую последовательно установлены грузики-разновесы из стандартного набора Г-2-210 (Госметр), класс точности 2 (ГОСТ 7328-82²), один или несколько, для достижения нужной массы – 0, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000 мг. Для каждой из указанных масс разновесов определено выходное электрическое напряжение тензодатчика. По полученным данным построена градуировочная зависимость $V_{\text{вых}}(m_p)$ напряжения

² ГОСТ 7328-82. Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия.

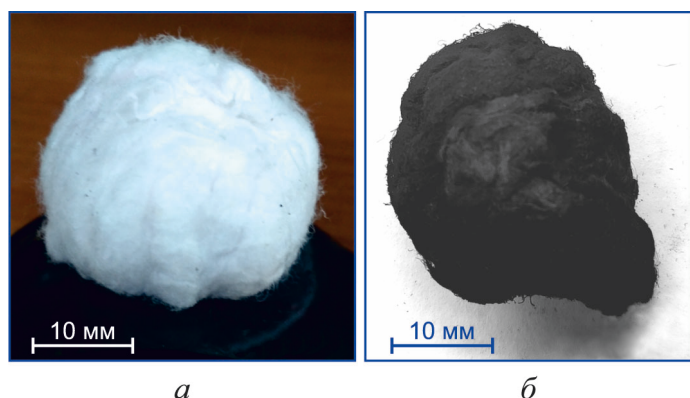


Рис. 2. Исходный (некарбонизированный) (а) и карбонизированный (б) образцы хлопкового пуха

Fig. 2. Initial (non-carbonized) (a) and carbonized (b) samples of cotton lint

от массы разновесов в виде $V_{\text{вых}} = 5,57 \cdot 10^{-8} m_p + 1,12 \cdot 10^{-3}$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,999$.

Карбонизация образца хлопкового пуха. Для апробации разработанной методики непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке проведена карбонизация образца хлопкового пуха. Процесс карбонизации происходит при высоких (более 400 °C) температурах с постоянным изменением массы исходного материала. Для изготовления образца хлопковый пух обработан специальным раствором, из него сформирован шарик диаметром 30 мм и массой $m = 10,020$ г (рис. 2). Карбонизация произведена на подвесе в воздушной среде при максимальной мощности микроволнового поля в течение 180 с. Конечная масса образца составила 0,389 г. В результате карбонизации образца хлопкового пуха при микроволновой термообработке получены временные зависимости его массы $m(t)$ и температуры $T(t)$ (рис. 3).

Разработанная методика непрерывного измерения массы позволила выявить два основных этапа карбонизации образца, характерными признаками которых являются различия скоростей потери массы. Согласно рис. 3 максимальная скорость потери массы наблюдается примерно до $t = 50$ с, что может быть связано с испарением свободной влаги из объема образца. После испарения свободной влаги резко (со скоростью около 100 °C/c) увеличивается температура образца, это связано с активной стадией карбонизации. Скорость потери массы (в процентах относительно исходной) на первом этапе (до $t = 50$ с) составляет примерно 1,26 %/с (136 мг/с), а на втором этапе (при $t > 50$ с) скорость резко снижается, примерно до 0,26 %/с (28,5 мг/с). На втором этапе происходят удаление связанной влаги (дегидратация) и реакции деполимеризации, декарбоксилирования и альдольной конденсации с образованием угольного остатка [17]. При этом масса образца плавно уменьшается до постоянной массы угольного остатка, когда образец переходит в полностью карбонизированное состояние.

Суммарная погрешность измерений состоит из погрешностей тензодатчика и погрешности системы аналого-цифрового

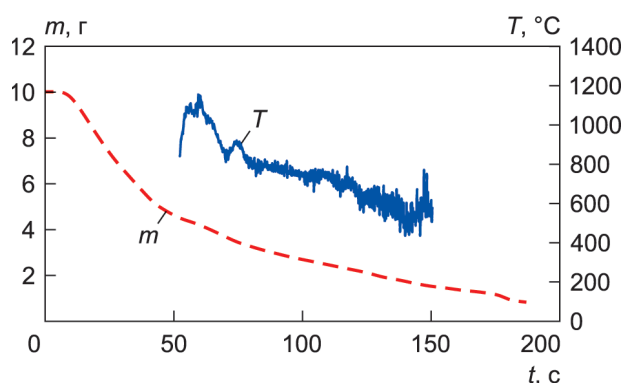


Рис. 3. Изменения массы $m(t)$ и температуры $T(t)$ в процессе микроволновой карбонизации

Fig. 3. Mass loss $m(t)$ and temperature $T(t)$ dependences under microwave carbonization

преобразования сигнала. Комбинированная погрешность тензодатчика составляет не более $\pm 0,02$ % полного диапазона, а погрешность аналого-цифрового преобразования, включающая ошибку квантования, аддитивную и мультипликативную погрешности, а также интегральную и дифференциальную нелинейности составляет 0,5 % полного диапазона. Таким образом, суммарная погрешность методики непрерывного измерения массы образцов в процессе микроволновой термообработки составляет менее 1 %.

Заключение. Применение разработанной и апробированной методики непрерывного измерения массы образцов в процессе микроволновой термообработки диэлектрических материалов позволило получить временные зависимости изменения массы и выявить два характерных этапа карбонизации материала, различающихся скоростью изменения массы. Суммарная погрешность методики непрерывного измерения массы образцов составляет менее 1 %, при этом основной вклад в погрешность вносит ошибка квантования при аналого-цифровом преобразовании. Методика может быть полезна при изучении процессов, происходящих при микроволновой обработке материалов, непосредственно связанных с изменением массы обрабатываемых образцов. Кроме того, разработанная методика непрерывного измерения массы образцов даёт в будущем дополнительные возможности осуществления автоматизированного управления процессами микроволновой обработки материалов.

Список источников

1. Гуськов Ю. А., Медведев А. А., Ратников Е. В. Термогравиметрия при микроволновом нагреве // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 2. С. 156–158.
2. Parkes G. M. B., Williams H. M., *Review of scientific instruments*, 2005, vol. 76, no. 6, 065108. <https://doi.org/10.1063/1.1921506>
3. Williams H. M., Parkes G. M. B., *Carbon*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 1169–1172. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.04.011>

4. Song Z., Yang Y., Zhou L. et al., *Waste Management & Research*, 2017, vol. 35, no. 2, pp. 181–189.
<https://doi.org/10.1177/0734242X16662330>
5. Fujii S., Yamamoto M., Haneishi N. et al., *AIP Advances*, 2021, vol. 11, no. 6, 065207. <https://doi.org/10.1063/5.0050907>
6. Kato M., Tsukagoshi K., Aimoto M. et al., *ISIJ International*, 2018, vol. 58, no. 10, pp. 1834–1839.
<https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2018-192>
7. Лапшинов Б. А., Мамонтов А. В. Методы измерения температуры в технологиях сверхвысокочастотного нагрева // Измерительная техника. 2021. № 6. С. 20–28.
<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-6-20-28>
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
9. Горюнов В. А. Дифференциально-термический и термogravиметрический анализ термодеструкции полимерных материалов // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2015. Т. 1. С. 154–157.
10. Gomes J., Batra J., Chopda V. R. et al, *Waste Biorefinery*, Elsevier, 2018, pp. 727–749.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00025-2>
11. Zhao X., Wang M., Liu H. et al, *Bioresource Technology*, 2012, vol. 104, pp. 673–678.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.137>
12. Xu S., Shen Y., Li Q. et al, *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, vol. 104, no. 12, pp. 6345–6363.
<https://doi.org/10.1111/jace.17992>
13. Михайлин Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
14. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учеб. пос. / Под ред. А. А. Берлина. 3-е изд., испр. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.
15. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ. В 2-х томах. М.: Высшая Школа, 1970. Т. 1. 440 с.
16. Магунов А. Н. Спектральная пирометрия. М.: Физматлит, 2012. 248 с.
17. Дейнеко И. П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2004. № 4. С. 96–112.
2. Parkes G. M. B., Williams H. M., *Review of scientific instruments*, 2005, vol. 76, no. 6, 065108.
<https://doi.org/10.1063/1.1921506>
3. Williams H. M., Parkes G. M. B, *Carbon*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 1169–1172. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.04.011>
4. Song Z., Yang Y., Zhou L. et al., *Waste Management & Research*, 2017, vol. 35, no. 2, pp. 181–189.
<https://doi.org/10.1177/0734242X16662330>
5. Fujii S., Yamamoto M., Haneishi N. et al., *AIP Advances*, 2021, vol. 11, no. 6, 065207. <https://doi.org/10.1063/5.0050907>
6. Kato M., Tsukagoshi K., Aimoto M. et al., *ISIJ International*, 2018, vol. 58, no. 10, pp. 1834–1839.
<https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2018-192>
7. Lapshinov B. A., Mamontov A. V., *Measurement Techniques*, 2021, vol. 64, no. 6, pp. 453–462.
<https://doi.org/10.1007/s11018-021-01954-w>
8. Wendlandt W. W., *Thermal methods of analysis*, Wiley, 1974, 505 p.
9. Gorjunov V. A., Chernikov A. I., Chujkov A. M., Дифференциально-термический и термogravиметрический анализ термодеструкции полимерных материалов, *Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций*, 2015, no. 1, pp. 154–157. (In Russ.)
10. Gomes J., Batra J., Chopda V. R. et al, *Waste Biorefinery*, Elsevier, 2018, pp. 727–749.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00025-2>
11. Zhao X., Wang M., Liu H. et al, *Bioresource Technology*, 2012, vol. 104, pp. 673–678.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.137>
12. Xu S., Shen Y., Li Q. et al, *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, vol. 104, no. 12, pp. 6345–6363.
<https://doi.org/10.1111/jace.17992>
13. Mikhaylin Y. A., *Voloknistyye polimernyye kompozitsionnyye materialy v tekhnike* [Fibrous polymer composite materials in engineering], St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2013, 720 p. (In Russ.)
14. Kerber M. L., *Polimernyye kompozitsionnyye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya* [Polymer composite materials: structure, properties, technology], St. Petersburg, Professiya Publ., 2011, 560 p. (In Russ.)
15. Lebedev I. V., *Tekhnika i pribory SVCh* [Microwave equipment and devices], in 2 vols, Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1970, vol. 1, 440 p. (In Russ.)
16. Magunov A. N., *Spektral'naya pirometriya* [Spectral pyrometry], Moscow, Fizmatlit Publ., 2012, 248 p. (In Russ.)
17. Dejneko I. P., *Himicheskie prevrashcheniya cellyulozy pri pirolize*, *Lesnoy zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2004, no. 4, pp. 96–112. (In Russ.)

References

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена после рецензирования 28.10.2022; принята к публикации 09.11.2022.
The article was submitted 18.07.2022; approved after reviewing 28.10.2022; accepted for publication 09.11.2022.