

固体材料热物性 测试新方法及其应用

New Methods for Testing Thermal Physical Parameters of
Solid Materials and its Application

陈清华 著



國防工業出版社
National Defense Industry Press

固体材料热物性测试 新方法及其应用

New Methods for Testing Thermal Physical Parameters of
Solid Materials and its Application

陈清华 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

固体材料热物性测试新方法及其应用 / 陈清华著.

—北京:国防工业出版社,2015.11

ISBN 978-7-118-10482-0

I. ①固... II. ①陈... III. ①固体-材料-热物理性质-测试方法 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 248939 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 4 1/4 字数 115 千字

2015 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 42.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前言

固体材料的热导率、热扩散率和比热容等是材料的重要特征参量,其在新材料研究和开发、节能增效、微电子技术和空调制冷、生物工程、医学、冶金和国防技术中均有着重要的工程应用价值,一直以来,对固体材料热物性测试方法方面的研究方兴未艾。早在 18 世纪,人类就开始了材料热物性的探索和研究,而 20 世纪 70 年代的能源危机引起的对新能源、保温技术和节能材料的迫切需求,迅速推进了热物性测试技术的发展,并逐渐形成了一门独立的学科——热物性学。

由于研究开展较早,欧美等发达国家已建立比较完善的热物性参数测试方法体系,并开发了成熟的商业产品。我国从 20 世纪 50 年代开始进行热物性测试研究,并在借鉴国外先进经验的基础上,初步形成了自己的测试技术体系,发表了一系列测试方法标准,也形成了众多商业产品。但由于核心技术和数据处理方法缺乏创新,我国热物性测试装置(产品)仍主要以模仿为主,测试原理和技术落后,在测试效率和准确性方面仍与国外产品存在差距,目前,中高端热物性测试市场仍主要被国外企业占据。研究核心技术,提出自主知识产权和具有创新性的热物性测试方法十分迫切。

近年来,作者一直从事固体材料热物性测试方法的课题研究,取得了大量成果,本书是对已有研究成果的一种系统化,希望本书的出版能为我国固体材料热物性测试方法的发展尽一点绵薄之力。

本书作者的研究生对本书的完成做出了积极贡献,他(她)们是庞立、董长帅、吴亮、徐曼曼、马燕、吕云逸等;本书的部分成果是读博士期间完成的,在此对导师张国枢教授致以崇高的敬意;本书撰写过程中得到了安徽理工大学机械工程学院王传礼、王开松、张新、伍广和张立祥

等教授们的大力协助和支持,在此表示诚挚的谢意。没有他(她)们卓有成效的工作和全力支持,作者也不可能完成本书的撰写工作。

本书的研究工作得到了安徽理工大学矿山机电工程博士点立项(10247)课题、安徽省自然科学基金(1408085ME107)、中国博士后科学基金(2014M561807)等项目的资助,在此表示由衷的感谢。

由于水平所限,书中难免有不妥之处,恳请广大读者批评指正。

陈清华

2015年7月于淮南

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 现有常用固体材料热物性测试方法	1
1.1.1 稳态法	1
1.1.2 非稳态法	4
1.2 存在的问题	15
1.3 本书的主要内容	18
第 2 章 改进的非稳态热线法	20
2.1 测试原理	20
2.2 待测参数及测量方案	21
2.3 松散物料热物性测试系统设计	23
2.3.1 系统总体结构设计	23
2.3.2 系统精度影响因素及控制措施	28
2.3.3 系统测试精度分析	32
2.3.4 系统软件设计	38
2.4 系统调试	52
2.4.1 交叉热线法测松散媒体热导率	52
2.4.2 平行热线法测松散媒体热导率	53
2.4.3 松散媒体热扩散率和比热容计算	55
2.4.4 测试结果可重复性分析	56

2.5	小结	57
第3章	平行热线法的改进及测试系统设计	58
3.1	原理模型	58
3.2	系统硬件设计	60
3.2.1	设计目标	60
3.2.2	硬件结构设计	61
3.3	系统软件设计	63
3.4	后面板系统设计	68
3.5	小结	71
第4章	传热反问题在固体材料热物性测试中的应用	72
4.1	基于第三类对流边界传热模型的固体材料热物性 估计反问题	72
4.1.1	基本原理	73
4.1.2	测试系统设计	80
4.1.3	小结	84
4.2	基于一类边界传热模型测固体材料热物性参数	84
4.2.1	第一类边界下的一维非稳态传热数学模型	84
4.2.2	热物性参数估计及可行性分析	86
4.2.3	热物性参数估计系统设计	89
4.2.4	小结	93
第5章	工程应用实例	94
5.1	在煤自燃火源定位技术研究中的应用	94
5.1.1	松散煤体温度场模型	94
5.1.2	松散煤体温度场解析计算	100
5.2	在材料热物性测试中的应用	106
5.2.1	基于平行热线法同时测固体材料热导率及 热扩散率	106

5.2.2 基于传热反问题的材料热物性参数 反演估计	112
5.3 小结	121
参考文献	122

绪 论

1.1 现有常用固体材料热物性测试方法

固体材料的热物性分为两大类:第一类是热力学性质,指用来确定系统所处平衡状态的物理参数,如温度、压力、内能、密度和比热容等;第二类是输运性质,指与能量和动量传递有关的热导率、热扩散率、热膨胀系数以及热辐射性质等。工程实际中热物性多特指热导率、热扩散率和比热容等。

热物性测量总体上有理论和实验两种方法。理论分析的方法是根据物质的传热机理,分析传热物理模型,进行复杂的数学分析和计算获得热物性参数。到目前为止,除了少数物质如某些气体、液体和纯金属外,很难从理论上预先计算出物质的热物性参数。从而实验法几乎成为确定物质热物性参数的唯一途径。

1789年,英根(Ingen)和豪斯(Hause)首次建成了测量固体热导率的稳态比较法实验装置;1822年,Despertz对该方法进行了改进;1851年,Forbes首次提出了测定热导率的稳态绝对法;1861年,Angstrom首次提出了测定热导率的非稳态绝对法。为了满足不同材料的热物性测试,后人又陆续发展了数百种测试装置和方法。总体上,材料的热物性测试方法在理论上可分为稳态法和非稳态法两大类。

1.1.1 稳态法

稳态法以傅里叶定律为理论基础,是在被测试样中的温度分布达

到稳定后,直接通过测取试样单位截面积上的热流率与温度梯度来确定试样材料热导率。这种方法的实验公式简单,但测定时间过长,对环境(如测试系统的绝热条件、测试过程中的温度控制以及样品的形状和尺寸等)要求也很苛刻。这类方法包括热流计法^[1]、护热板法^[2-4]和圆管法^[5]等,并在此基础上研发了多种测试装置和商业产品。

稳态法原理上基于傅里叶定律,仅能获取材料热导率,根据结构不同又可分为稳态护板法和稳态圆筒法等。图 1-1 所示为稳态护板法原理结构。

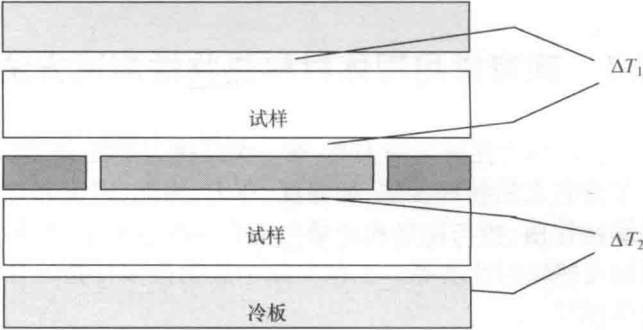


图 1-1 防护热板法原理

由图 1-1 可知,主热板放置于两块被测试样中间,为了保证主热板热流垂直穿过试样,其两侧分别设置一块与主热板保持相同温度的护热板,通常为了保证效果,护热板内往往设置与主热板加热丝相同功率的热丝。冷板是为了使试样端面维持均匀恒定的温度,可通过恒温水浴实现。理想情况下,主热板热量均匀恒定地向两侧试样流出,则被测试样的热导率可用式(1-1)获得,即

$$\lambda = \frac{Q/A}{\frac{\Delta T_1}{d_1} + \frac{\Delta T_2}{d_2}} \tag{1-1}$$

式中: Q 为主加热板释放的热量(J); A 为主加热板加热面积(m^2); $\Delta T_1 = T_2 - T_1$ 和 $\Delta T_2 = T_3 - T_4$ 分别为主加热板与上冷板与下冷板间的温差($^{\circ}\text{C}$)。

稳态护板法较适用于板状成型固体材料,从而在此基础上又发展了可用于松散物料热导率测试的稳态圆筒法^[6],其装置结构如图 1-2 所示。

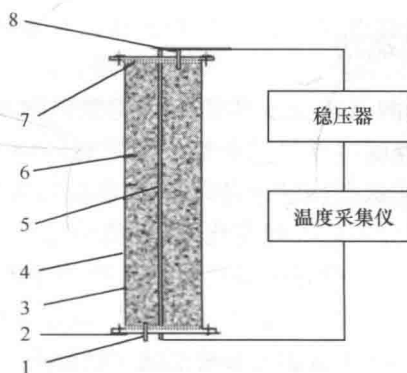


图 1-2 稳态法热导率测试仪结构示意图

1—进气口；2—端盖；3—热电偶；4—筒壁；5—加热棒；
6—松散物料；7—石棉；8—出气口。

不考虑试样沿圆筒轴向温度的变化,则试样内可视为一维温度场,建立圆柱坐标系导热微分方程为

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dt}{dr} \right) = 0 \quad (1-2)$$

式中: t 为温度; r 为半径。

边界条件为

$$r = r_1, t = t_1; r = r_2, t = t_2 \quad (1-3)$$

经推导可得松散物料热导率为

$$\lambda = q \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi L(t_1 - t_2)} \quad (1-4)$$

式中: λ 为松散物料热导率 ($\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$); q 为加热棒功率 (W); r_1 为加热棒半径 (mm); r_2 为圆筒内径 (mm); L 为加热棒加热长度 (mm); t_1 为加热棒温度 ($^\circ\text{C}$); t_2 为内筒壁温度 ($^\circ\text{C}$)。

由测试原理可以看出,稳态法测试时间较长,且对实验环境有较高要求,但其原理简单,原国家建筑材料工业局 1989 年颁布的 GB/T 10294—1988《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定 防护热板

法》,以及 JC/T 675—1997《玻璃导热系数试验方法》国家标准,均基于稳态法测试原理进行测试。

1.1.2 非稳态法

随着材料科学的飞速发展和建筑节能要求的不断提高,快速、可靠、高准确度地获取固体材料热物性成为发展趋势之一。从而测试时间短、效率更高的非稳态法成为研究热点,非稳态法则指通过测量实验过程中试样的温度分布随时间变化,通过测量温度变化率来间接计算试样的热物性参数。非稳态法实验公式复杂,但测量时间短^[7,8],对环境要求低,从而在比热容基本趋于常数的中、高温区热导率的测量中得到了广泛应用。图 1-3 所示为非稳态法主要分类。多年来,经过不断发展和改进形成了多种测试方法,较为常用的有非稳态热线法^[9-20]、恒功率平面热源法^[21]、热带法^[22-23]和激光闪射法^[24]等。

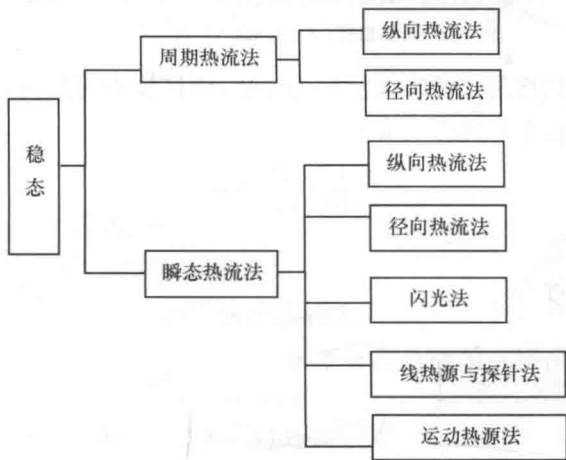


图 1-3 热导率非稳态测试法分类

1. 非稳态热线法

非稳态热线法应用范围比较广泛,已在液体、粉末状及颗粒状材料、块状和化学复合材料、含湿材料热导率的测定中得到应用。热线被浸泡在液体中,与试样之间的接触最理想,因此热线法最早用来测量液

体的热导率。由于热线法在测量过程中,试样的温升和温度梯度都很小,从而测得的结果可视为确定温度下的热导率值。利用热线法测量时,试样可在特定温度下均匀加热,避免了测定较高温度下材料热导率而出现试样表面过烧以及测量数据不能确切代表试样热导率的问题,这一点尤其适合于测量含湿材料的热导率,同时,热线法主要针对热导率比较小的材料,原因是热导率较大的材料测量时,最大有效测量时间 $\tau_{\max}$ 到达过快,且热线温升太小,需要精密度很高的测温仪表,这也在一定程度上限制了它的应用范围。

热线法又分为平行热线法和交叉热线法,下面分别予以介绍。

1) 交叉热线法

交叉热线法是测量材料热导率的常用方法之一。现行国家标准 GB/T 10297—1998《非金属固体材料导热系数的测定 热线法》就是基于这种方法测量的。此方法采用一根具有高电阻率、低温度系数、高工作温度的电热合金材料作为热线(如镍铬合金等),在热线的垂直方向相对焊接一支热电偶用于测量热线温升。Carslaw 等^[25]于1959出版的专著中首次提出了常功率热线法同时测定热导率和热扩散率的基本原理,在国内,学者王补宣等^[26]首先对热线法的原理和应用进行了介绍。

假定在固体介质中放置一根细长线状热源,若线热源的直径相对于周围的固体介质来说无限小,在某一时刻产生的热量为 q_s ,任意地点 $A(x, y)$,在经过任意时间 τ 后的温升 θ ,可通过微分方程式(1-5a)及其初值和边界条件求得。

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right) \\ \theta(x, y, \tau) |_{\tau=0} = 0 \\ \frac{q_s}{\rho c_p} = \iint_{-\infty}^{+\infty} \theta(x, y, \tau) dx dy \end{cases} \quad (1-5a)$$

若 $\theta(x, y, \tau)$ 的 $\mathfrak{F}$ 变换是 $F(\alpha, \beta, \tau)$, 则按微商定理可知

$$\mathfrak{F} \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right\} = (i\alpha)^2 F = -\alpha^2 F$$

$$\Im \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right\} = (i\beta)^2 F = -\beta^2 F$$

于是微分方程式(1-5a)的 $\Im$ 变换是

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = -a(\alpha^2 + \beta^2) F \quad (1-5b)$$

移项后,有

$$\frac{dF}{F} = -a(\alpha^2 + \beta^2) d\tau$$

积分后,得

$$\ln F = -a\tau(\alpha^2 + \beta^2) + C$$

则式(1-5b)的解为

$$F(\alpha, \beta, \tau) = e^{-a\tau(\alpha^2 + \beta^2)} e^C = A e^{-a\tau(\alpha^2 + \beta^2)} \quad (1-5c)$$

对式(1-5c)做 $\Im^{-1}$ 变换,便有

$$\begin{aligned} \theta(x, y, \tau) &= \frac{A}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\tau(\alpha^2 + \beta^2)} e^{-i(ax + \beta y)} d\alpha d\beta \\ &= A \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\tau\alpha^2} e^{-i\alpha x} d\alpha \right] \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\tau\beta^2} e^{-i\beta y} d\beta \right] \end{aligned}$$

式中

$$e^{-i\alpha x} = \cos \alpha x - i \sin \alpha x$$

于是,有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\tau\alpha^2} e^{-i\alpha x} d\alpha &= 2 \int_0^{\infty} e^{-a\tau\alpha^2} (\cos \alpha x - i \sin \alpha x) d\alpha \\ &= 2 \int_0^{\infty} e^{-a\tau\alpha^2} \cos \alpha x d\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a\tau}} e^{\frac{-x^2}{4a\tau}} \end{aligned}$$

可见方程式(1-5a)的解为

$$\theta(x, y, \tau) = \frac{A}{4\pi a\tau} e^{\frac{-(x^2 + y^2)}{4a\tau}} \quad (1-5d)$$

将式(1-5d)代入式(1-5a)的边界条件,则有

$$\frac{q_s}{\rho c_p} = \frac{A}{4\pi a\tau} \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-(x^2 + y^2)}{4a\tau}} dx dy$$

求得

$$A = \frac{q_s}{\rho c_p}$$

最后得到问题的解为

$$\theta = \frac{q_s}{\rho c_p 4\pi a\tau} e^{-\frac{x^2+y^2}{4a\tau}} \quad (1-6)$$

若令 $x^2 + y^2 = r^2$, 则瞬时线热源所在无限大导热体的温升公式为

$$\theta = \frac{q_s}{\rho c_p 4\pi a\tau} e^{-\frac{r^2}{4a\tau}} \quad (1-7)$$

当线热源以恒定热流 q 持续加热时, 从 0 到 τ 时间段内, 求试样中距热线垂直距离为 $r(x, y)$ 的某一点的温度变化。先对发热后 t 时刻前 τ_i 时刻的一个瞬间 $d\tau_i$ 进行考察。 τ_i 时刻到 t 时刻的时间间隔为 $\tau (\tau = t - \tau_i)$, $d\tau_i$ 期间发出的热量为 $q d\tau_i$, 把这瞬间的发热过程看作是一个瞬时线热源的发热, 则这部分瞬时发出的热量 $q d\tau_i$ 对 r 点在观测时刻 t 造成的温升便可按式(1-8)计算, 即

$$d\theta = \frac{q d\tau_i}{\rho c_p 4\pi a\tau} e^{-\frac{x^2+y^2}{4a\tau}} \quad (1-8)$$

式中, $x^2 + y^2 = r^2$, 整个持续发热过程对 r 点造成的温升为

$$\theta = \frac{q}{\rho c_p 4\pi a} \int_{\tau_i=0}^{\tau_i=t} \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{r^2}{4a\tau}} d\tau_i \quad (1-9)$$

令 $u = r(4a\tau)^{-\frac{1}{2}}$, 并进一步变换处理, 式(1-9)可写成

$$\theta = \frac{q}{\rho c_p 4\pi a} \cdot 2 \int_{\frac{r}{\sqrt{4a\tau}}}^{\infty} \frac{1}{u} \cdot e^{-u^2} du = \frac{q}{2\pi\lambda} \Omega(y) \quad (1-10)$$

式中: $\Omega(y) = \int_y^{\infty} \frac{1}{u} \cdot e^{-u^2} du$ 。

对式(1-10)加以处理, 可得

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \times \frac{-E_i\left(\frac{-r^2}{4a\tau}\right)}{\theta(r, \tau)} \quad (1-11)$$

即

$$\theta = \frac{q}{4\pi\lambda} \left(-E_i \left(\frac{-r^2}{4a\tau} \right) \right) \quad (1-12)$$

该式即为热线法温度响应的理论公式。式中, $-E_i \left(\frac{-r^2}{4a\tau} \right)$ 为指数积分。

热线加热热流 q 可通过电流 I 及其电阻 R 表示, 即

$$q = I^2 R / L \quad (1-13)$$

式中: L 为热线长度(m)。

当加热一定时间后, 即满足条件 $\sqrt{4a\tau} \gg r$, 可得到简化公式^[26] 为

$$\theta = \frac{q}{4\pi\lambda} \left(\ln\tau + \ln \frac{4a}{c^* r^2} \right) \quad (1-14)$$

式中, $c^* = e^c$, $c = 0.57726$, 称为欧拉常数。

对于热电阻式的热线法, 温度响应通过测量热线上的电压变化来获得, 即

$$\Delta U(r_0, t) = \frac{\alpha' U_0^2 I}{4\pi L \lambda} \left(\ln\tau + \ln \frac{4a}{c^* r_0^2} \right) \quad (1-15)$$

式中: α 为热线的电阻温度系数; r_0 为热线的半径。

如果画出温升 θ 随时间 $\ln\tau$ 的变化曲线, 曲线在 $\tau_{\min} \sim \tau_{\max}$ 时间段范围内呈线性变化趋势, 如图 1-4 所示, 直线的斜率 $k = q/(4\pi\lambda)$, 截距 $b = m \ln[4a/(c^* r^2)]$, 据此可以得到被测试样的热导率 λ 和热扩散率 a , 即

$$\lambda = \frac{q}{4\pi k} \quad (1-16)$$

$$a = \frac{c^* r_0^2}{4} e^{\frac{b}{k}} \quad (1-17)$$

此即是交叉热线法测算热导率和热扩散率的公式。

这里需要说明的是, 从图 1-4 可以看出 $\ln\tau - \theta$ 曲线仅在 $\tau_{\min} \sim \tau_{\max}$ 时间段范围内是线性关系。 $\tau_{\min}$ 主要取决于热线与待测试样间的传热情况(或接触情况), 若接触不良, 会使 $\tau_{\min}$ 增大。 $\tau_{\max}$ 为热量形成的热峰面到达试样边缘的时刻, 显然 $\tau_{\max}$ 与热扩散率 a 成反比。实际测

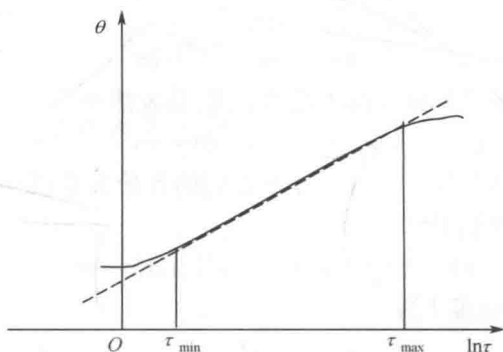


图 1-4 热线法的温升—时间对数关系

量过程必须在测量有效时间段 $\tau_{\min} \sim \tau_{\max}$ 内完成。

2) 平行热线法

平行热线法是 J. De Boer 等人^[27]于 1980 年提出的,是将热电偶平行布置在距热线一定距离的地方(约 15mm),通过测量热电偶的温升,计算热导率,国内于 20 世纪 90 年代引进并撰写了有关国家标准^[28]。

平行热线法的基本原理是测量埋在试样中的线状热源的温度,给热线输入恒定的电流,使其产生一持续的热量,该热量传导到与热线接触的试样上,根据热移速度与材料特性的关系来测量材料的热导率^[29]。平行热线法的核心部分是热线及物质内的温度分布。热线持续不断地发热,使得物体内部温度分布不均匀,引起物体内部非稳态导热,也即温度随时间变化的热传导系统。热传导问题的解法有很多种,如分离变量法、热源法、拉普拉斯变换法及数值解法等。根据松散煤体的实际情况采用了热源法进行求解,平行热线法中的热线可以看作固定的持续作用的热源。假设一无限大物体,初始温度为常数 t_i ,并在 $x = x', y = y'$ 处有一条无限长的线热源,时间 $\tau = 0$ 时线热源释放的热量为 Q_l (J/m),则在物体中引起二维非稳态导热。及导热的数学描述为

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \right) = \rho c_p \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (1-18)$$

设过余温度 $\theta = t - t_i$,则有