

T.P.

λ

α

材料科学丛书



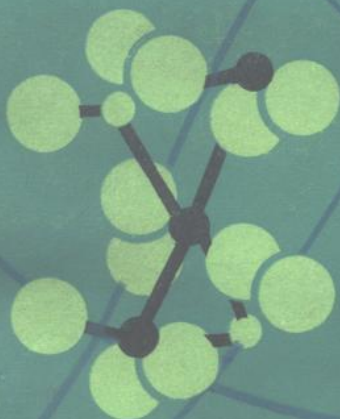
无机材料热物性学

奚同庚 编著 上海科学技术出版社

C_p

α

ε



t°

材料科学丛书

无机材料热物性学

奚同庚 编著

上海科学技术出版社



内 容 提 要

本书共分十一章,以材料科学和工程热物理学为基础,系统地论述了无机材料导热系数、导温系数、比热、热膨胀系数和热发射率等热物理性质的基本理论和变化规律,包括热物性的微观机理、影响因素、预测和计算热物性数值的理论方法和经验方程。本书还全面地阐述了热物性各类测试方法的物理原理、技术特点和实验装置,介绍了热物性实验数据的处理和误差分析方法。全书共搜录了国内外在热物性研究方面的三百余篇参考文献,反映了当前该领域的水平。本书可供材料科学、工程热物理、空间科学等学科及热动力、能源利用、冶金、硅酸盐、化工和建筑等技术部门的科研和工程技术人员参考,也可供大专院校相应专业的教师、研究生及高年级学生参考。

材料科学丛书

无机材料热物性学

莫 同 庚 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本850×1156 1/32 印张10.25 字数267,000

1981年12月第1版 1981年12月第1次印刷

印数1—5,000

书号: 15119·2130 定价: (科五) 1.55元

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委员(以姓氏笔划为序)

委员(以姓氏笔划为序)

委员(以姓氏笔划为序)

马 翔 王之奎
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
孙德和 许顺生
李 薰 李恒德
汪 显 沈华生
吴自良 杨尚灼
陈新民 杜鹤桂
张文奇 张沛霖
邹元炳 邵象华
周行健 周宗祥
周惠久 郁国城
林栋梁 柯 俊
胡为柏 钱临照
徐采栋 徐祖耀
郭可信 顾翼东
黄培云 傅元庆
蒋导江 童光照
葛庭燧 谭庆麟
魏寿昆

丁子上
干福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
张绶庆
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璠
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 僖
钱人元
郭钟福
姜书城

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面，还是在人民生活方面，材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入，以及与材料有关的基础学科的日益发展，对材料的内在规律有了进一步了解，对各类材料的共性初步得到了科学的抽象，从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律，它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学，与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础，而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看，材料科学的发展大致有下列几方面的趋势：

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良，在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用，集成电路的发展，红外、激光和超导材料的发现和应用，使功能材料犹如异军突起，建立奇功。

(3) 在新能源材料方面，随着太阳能的利用，磁流体发电等的进展，出现了各种换能和储能材料，并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求，包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、钢化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用，使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在 1978~1985 年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

序 言

现代科学技术的突飞猛进，要求发展具有各种各样功能的材料。例如能源的合理开发利用，需要有效的隔热保温材料，以减少热损失；需要适宜的导热均温材料，以降低结构热应力和由于传热过程引起的可用能的损失。再例如，对开发利用太阳能来说，需要发掘善于吸收太阳辐射能、减小热辐射的涂层材料，作为研制高效集热器之用；也需要选择优良的蓄热材料，供储能调节设备采用。材料固有的宏观性质，诸如表征导热能力的导热系数、表征均温能力的导温系数、比热容量、热膨胀系数、表面发射热辐射率和对外来热辐射的吸收率等，都是材料的“热物理性质”，简称“热物性”。

热物性数据，是衡量材料能否适应具体热过程工作需要的数量依据，是对特定的热过程进行基础研究和分析计算、从事工程设计的基本数据。固体材料的热物性，不仅与材料的配方（化学成分）、物质的结构、内部分子的热运动、原子的激发、以及晶格振动等一系列因素有关；甚至与杂质分布的均匀性、有无气孔、气孔大小和分布情况，进而与材料的制备和加工工艺都密切相关。研究固体材料和流体介质的各种热物性在不同工作状态下的变化规律，包括宏观测定值的整理和微观机理解释，属于“热物性学”的范畴。其中，从物质微观结构出发，以量子统计力学作为基础，探索物质宏观热物性的有效计算方法，也被归之于力学的一个新兴分支，叫“物理力学”。它究研能预测并最终“设计”出满足所需热物理性质和力学性质的材料。然而，对于非金属材料，特别是非晶体材料，由于问题的复杂性，至今还未能精确地进行具体的计算，基本上仍须依靠直接的实验测定。

我国历史悠久，地大物博，人口众多，并且以勤劳而有智慧著称。应当在加速现代化的进程中发扬这些优势，充分发挥社会主

义制度的优越性,就地取材,发展国产材料系列和做好材料改进与改性的研究工作。这就急需对国产材料开展相应的热物性研究,包括测试方法和技术以及测试装置标准化的研究,尽量积累热物性数据,丰富最优设计、最优运行和最优控制的计算机数据库。毫无疑问,这种对固体材料和流体介质热物性的研究本身,也是发展我国工程热物理学的一个重要组成部分。

中国科学院上海硅酸盐研究所奚同庚同志,根据他长期从事非金属固体热物性研究的科学实践的心得体会,写成本书。成稿后,曾先后为上海地区的同济大学、上海机械学院、上海科技大学等校院以及中国科学技术大学工程热物理专业和材料专业的有关研究生和高年级学生讲授了近40学时的专题课,并根据教学实践对书稿内容作了订正和充实。值此上海科学技术出版社将本书付印、准备公开问世之际,谨略致数语,愿为推荐介绍,期望本书将为我国的四化建设作出应有的贡献!

王补宣 1980年8月 于北京

前 言

热物性学是一门研究物质宏观热物理性质与微观结构之间规律性联系的科学。它的主要研究内容,包括热物性的微观机理以及与物质结构、显微组织之间关系,热物性变化规律及影响因素,热物性测试方法的物理模型和装置以及数据的处理和误差分析等等。由于它与材料科学、工程热物理、固体物理等学科领域,以及与热能动力、能源利用、空间技术、冶金、建筑和硅酸盐等技术部门都有着密切的联系,因而发展很快,受到了愈来愈大的重视。

笔者根据国外在热物性学方面的研究进展,以及本人在该领域二十多年来的科学实践心得撰写成本书。为了能在一定程度上反映出我国热物性学方面的研究成果,笔者在力所能及的范围内,亦引录了国内不少研究者的学术论文,其中包括笔者撰写的已发表或在全国性学术会议上宣读的廿余篇论文或专论,内容包括导热系数、导温系数、比热和热发射率测试方法和装置的研究,以及无机非金属材料热物理性质变化规律及影响因素的研究等等。

在撰写本书期间,得到了笔者单位——中国科学院上海硅酸盐研究所和第六研究室有关领导的支持和关怀,中国科学院副院长、上海硅酸盐所所长、学部委员严东生教授,对本书作了热情的鼓励和推荐;中国工程热物理学会对本书的撰写也至为关切,学部委员、副理事长王补宣教授不仅多次对笔者进行指导,而且还为本书撰写了序言;中国科技大学葛新石副教授、中国科学院上海硅酸盐研究所郭景坤副研究员分别对本书的第一、四、六、八、十一章和第二、三、五、七、九、十章进行了认真负责的审校,提出了宝贵的修改意见;在笔者分别给上海同济大学、上海机械学院、上海科技大学和中国科技大学等院校的研究生和高年级学生讲授热物性学专题课期间,有关院校的蒋汉文教授、梅飞鸣、徐昂千副教授等曾对

本书的结构和内容安排提出了有益的建议;此外,在几次全国学术会议期间,西安交大杨世铭教授、中科院沈阳金属所副研究员周本濂、清华大学任泽需副教授以及其他许多学术界同行都对本书的撰写给予了热情的帮助。所有这些,使本书内容上得到了充实和订正。在本书即将出版之际,笔者一并在表示最深切的谢忱。

“热物性学”是一个比较新的涉及面较广的学科分支,国内至今还没有这方面的专业著作。笔者为繁荣“热物性学”研究略尽微力,乃尝试撰写了本书。限于水平,书中缺点甚至谬误在所难免,恳请学术界前辈、同行和广大读者批评指正。

奚同庚 1980年 8月 于上海

基本符号表

- t ——温度, “°C”, “°F”。
 τ ——时间, “秒”, “小时”。
 F ——面积, “厘米²”, “米²”。
 r ——半径, “厘米”, “米”。
 d ——直径, “厘米”, “米”。
 l ——长度, “厘米”, “米”。
 δ ——厚度, “厘米”。
 q ——热流量, “大卡/米²·小时”, “卡/厘米²·秒”。
 Q ——热量, “大卡”, “卡”, “大卡/时”。
 T ——绝对温度, “K”。
 λ ——导热系数, “大卡/米·时·°C”, “卡/厘米·秒·°C”; 波长, “微米”, “埃”。
 λ_{eff} ——有效导热系数, “大卡/米·时·°C”, “卡/厘米·秒·°C”。
 n ——单位体积内的分子数或电子数; 折射率。
 V ——速度, “米/小时”, “厘米/秒”。
 $\bar{V}$ ——分子、电子或声子的平均速度, “米/秒”。
 i ——分子的自由度数。
 R ——普适气体常数。
 N_0 ——阿伏加德罗数。
 h ——普朗克常数。
 σ ——斯蒂芬-玻尔兹曼常数。
 C_1 ——普朗克定律第一常数。
 C_2 ——普朗克定律第二常数。
 C_0 ——绝对黑体辐射系数。
 $\bar{l}$ ——电子、分子、声子或光子的平均自由程, “埃”。
 C ——比热, “卡/克·°C”; 光速, “米/秒”。
 C_p ——定压比热。
 C_v ——定容比热。
 γ ——密度, “克/厘米³”。

Θ ——德拜温度。

ν ——频率。

ω ——角频率。

E ——弹性模量; 辐射力, “米²/时”。

$E_{0\lambda}$ ——绝对黑体的辐射强度或光谱强度, “大卡/米²·时”。

X ——压缩系数。

a ——加速度, “米/时²”, “厘米/秒²”。

m ——质量, “克”, “公斤”。

α ——导温系数, “厘米²/秒”, “米²/时”; 线膨胀系数, “°C⁻¹”。

β ——体膨胀系数, “°C⁻¹”。

ε ——热发射率。

ε_E ——半球向全热发射率。

ε_N ——法向全热发射率。

ε_λ ——单色热发射率。

ε_θ ——定向热发射率。

目 录

<材料科学丛书>序

序 言

前 言

基本符号表

第一章 固体热传导的物理基础	1
§ 1. 基本概念和基本定律	1
§ 2. 稳定导热的计算公式	3
§ 3. 物质导热机理概述	8
§ 4. 分子导热机理	10
§ 5. 电子导热机理	12
§ 6. 声子导热机理	18
§ 7. 光子导热机理	23
第二章 材料的导热系数及其规律	31
§ 1. 晶体的导热机理及其规律	32
§ 2. 非晶体的导热机理及其规律	41
§ 3. 固体物质导热系数的理论计算	46
§ 4. 几种典型高温氧化物的导热系数的经验方程	53
§ 5. 多相和复合材料的导热系数及其计算	56
§ 6. 有气孔材料的导热系数及其计算	59
§ 7. 纤维型和颗粒型隔热材料的导热系数和热传递机理	68
§ 8. 隔热材料的热设计	77
§ 9. 多层反射复合型隔热材料的导热系数及其经验方程	82
第三章 影响导热系数的物理和化学因素	92
§ 1. 温度对导热系数的影响	92
§ 2. 化学成分和杂质对导热系数的影响	96
§ 3. 晶体结构对导热系数的影响	100
§ 4. 气孔对导热系数的影响	103
§ 5. 分子量、密度和弹性模量对导热系数的影响	110

§ 6. 缺陷和显微结构对导热系数的影响	115
第四章 导热系数的测试方法和装置	123
§ 1. 测试方法概述	123
§ 2. 测试方法的分类和标准样品	125
§ 3. 平板法	128
§ 4. 圆柱体法	134
§ 5. 圆球体法	137
§ 6. 椭球体法	138
§ 7. 纵向热流比较法	140
§ 8. 径向热流比较法	143
§ 9. 热比较器法	144
§ 10. 测试方法的选择和小结	146
第五章 材料的导温系数及其规律	157
§ 1. 物理意义和基本概念	157
§ 2. 固体导热微分方程	158
§ 3. 导温系数与材料中微裂纹的关系	161
§ 4. 导温系数与材料晶化的关系	165
§ 5. 导温系数与材料相变的关系	167
第六章 导温系数的测试方法和装置	171
§ 1. 测试方法的分类及比较	171
§ 2. 闪光法的物理模型及原理	173
§ 3. 计算机运控的激光脉冲法测试装置	181
§ 4. 常功率平面热源法	186
§ 5. 周期热流法	190
§ 6. 恒定升温速率法	193
§ 7. 线热源法和探针法	195
§ 8. 表面恒温法	197
第七章 材料的比热及其规律	203
§ 1. 比热的热力学定义及分类	203
§ 2. 固体比热理论(爱因斯坦模型和德拜模型)	205
§ 3. 材料的比热行为及其与相变的关系	210
§ 4. 比热数据的处理及其经验方程	215
§ 5. 热容的加和性原理	221
第八章 比热的测试方法和装置	224

§ 1. 测试方法的分类及比较	224
§ 2. 下落法冰卡计	226
§ 3. 下落法等温水卡计	229
§ 4. 下落法等温铜卡计	231
§ 5. 真空绝热卡计	232
§ 6. 电脉冲加热法	236
§ 7. 比较法	238
第九章 材料的热膨胀性能及其规律	243
§ 1. 基本概念	243
§ 2. 固体热膨胀理论	245
§ 3. 热膨胀系数与热容、熔点、键强度、折射率和原子量之间的关 系	249
§ 4. 多晶体材料热膨胀时显微结构的变化	255
§ 5. 计算多晶体和复合材料热膨胀系数的 Turner 方程和 Kerner 方程	256
§ 6. 气孔率、微应力、键型、配位数、原子价对热膨胀系数的影响 ...	262
§ 7. 材料相变时的热膨胀行为	267
§ 8. 硅酸盐材料的热膨胀行为	269
第十章 热膨胀系数的测试方法和装置	274
§ 1. 测试方法的分类和比较	274
§ 2. 示差法	275
§ 3. 测微望远镜直接观测法	278
§ 4. X 射线法	279
§ 5. 干涉仪法	281
第十一章 材料的热发射率及其测试方法	285
§ 1. 热辐射的本质	285
§ 2. 基本定律及有关定义	286
§ 3. 材料的热发射率及影响热发射率的一些因素	289
§ 4. 热发射率测试方法概述	294
§ 5. 卡计法	296
§ 6. 辐射计法	301
§ 7. 大部件表面热发射率的直接和快速检测	302

第 一 章

固体热传导的物理基础

第一节 基本概念和基本定律

一、温度场和温度梯度 存在温差是产生热传导过程的必要条件。因此在研究热传导过程时,必须了解和确定物体内的温度分布。从热力学的观点来看,温度是确定一个系统是否与另一个系统处于热平衡的一个量,它是物体状态的参数。在一般情况下,物体的温度 t 是空间 (x, y, z) 和时间 τ 的函数,即:

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad (1-1)$$

物体中某一瞬间的温度分布称为温度场。不随时间变化的温度场称为稳定温度场,其数学表示式为:

$$t = f(x, y, z), \quad \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0 \quad (1-2)$$

这时场内产生的热传导过程属于稳定热传导。

温度场可以是三维的、二维的或一维的。一维而又稳定的温度场的数学式,形式最简单,即:

$$t = f(x), \quad \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0 \quad (1-3)$$

等温面是温度场中在同一瞬间各等温点的轨迹。空间任何点都不能同时具有两个不同的温度,因此温度不同的各等温面绝不会相交。在等温面的法线方向上,温度变化最大。温度差 Δt 与法线 n 方向两等温面之间的距离 Δn 的比值的极限,就叫做温度梯度,可表示为:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{\Delta n} \right) = \frac{\partial t}{\partial n} = \text{grad } t \quad (1-4)$$

由图 1-1 可知,温度梯度是一个向量,它的正方向朝着温度增

加的方向,与热的传导方向相反。负的温度梯度称为温度降度,其方向与热的传导方向一致。

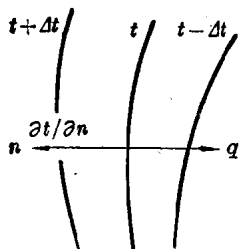


图 1-1 温度梯度与热流方向的关系

二、傅立叶定律 傅立叶定律确定了传导的热量与温度降度、时间和与导热方向垂直的面积之间的关系,其数学式为:

$$q = -\lambda \text{grad } t \quad (1-5)$$

式中, q 为热流量,表示单位时间内通过单位面积的热量,是一个向量; λ 为导热系数,表示在单位时间内及每单位温度降度时,每单位面积所通过的热量,是直接表征物质导热能力的一个重要物理量。其常用单位是大卡/米·时·°C 和卡/厘米·秒·°C。不同的物质的导热系数不同,有些甚至相差几个数量级;同一种物质,由于晶体结构、显微结构、密度、湿度和所处的温度不同,也会明显影响导热系数的数值。

(1-5)式还可写成如下形式:

$$\lambda = -\frac{q}{\text{grad } t} = \frac{Q \cdot L}{F \cdot \tau \Delta t} \quad (1-6)$$

式中,

F ——面积;

Q ——在 τ 时间内通过面积 F 传导的总热量;

Δt ——表面温度与沿导热方向 L 深度处温度的差值。

当 λ 为常数时,一维导热的傅立叶定律又可表示为:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = -\lambda \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad (1-7)$$

λ 通常随温度变化而变化。但是当所取的温度范围较小时,绝大多数材料的 λ 与 t 的关系可以表示成直线的形式,即:

$$\lambda = \lambda_0(1 + bt) \quad (1-8)$$

式中,

λ_0 ——某一参考状态下的导热系数;