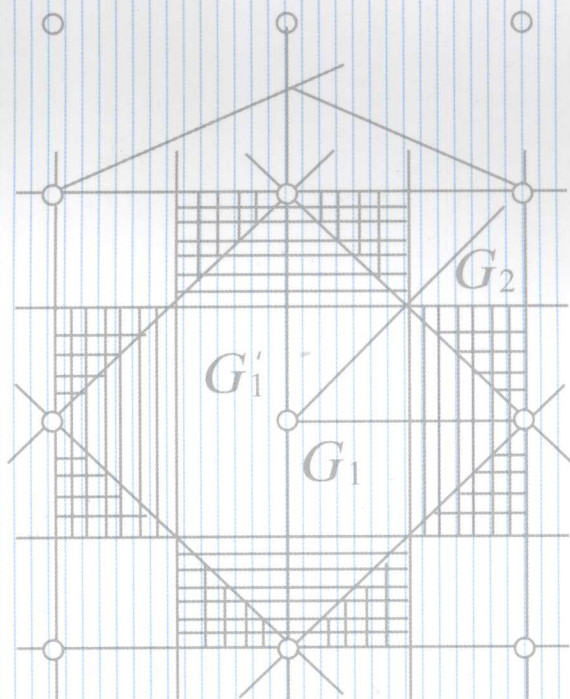


热学陶瓷

——性能·测试·工艺

李懋强 编著



中国建材工业出版社

013071328

TQ174.75
48

热学陶瓷

——性能·测试·工艺

李懋强 编著



北航 C1680502

中国建材工业出版社

TQ174.75

48

013017358

图书在版编目 (CIP) 数据

热学陶瓷——性能·测试·工艺/李懋强编著. —北京: 中国
建材工业出版社, 2013. 6
ISBN 978-7-5160-0416-6

I. ①热… II. ①李… III. ①特种陶瓷 IV. ①TQ174. 75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 064883 号

内 容 简 介

全书共分 3 部分: 绪论简要阐述了热学陶瓷的内涵, 热能和温度的物理学本质及表达方式, 并介绍了作为物质热学性质的物理学基础的晶格振动和声子的概念; 第 1 篇就陶瓷材料的热容、导热系数、导温系数、热辐射、热膨胀系数、熔点、熔化热、蒸发、热分解和高温蠕变等性质的物理本质分别进行了论述并讨论了影响上述各个性质的各种因素, 同时介绍了上述各个热学性质的测试原理和方法; 第 2 篇简要地介绍陶瓷材料的制备工艺及其原理, 并较详细地介绍了低维陶瓷材料, 包括涂层、薄膜和纤维的制备工艺技术, 在此基础上分类介绍了各种主要热学陶瓷材料的特点和制造工艺技术。

全书收集的有关陶瓷材料的各种热学性能数据比较丰富, 可供从事热学陶瓷材料和耐火材料的科研人员、生产技术人员和需要使用热学陶瓷材料的研究设计人员参考, 本书也适合于大专院校相关专业的教师和学生阅读、参考。

热学陶瓷——性能·测试·工艺

李懋强 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 30.25

字 数: 750 千字

版 次: 2013 年 6 月第 1 版

印 次: 2013 年 6 月第 1 次

定 价: 179.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn

广告经营许可证号: 京西工商广字第 8143 号

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010)88386906

前 言

陶瓷材料从 20 世纪中叶开始得到极大的开发和应用, 根据陶瓷材料的不同特性, 目前已经发展出结构陶瓷、高温陶瓷 (或称耐火材料)、功能陶瓷、生物陶瓷等多个分支。热学陶瓷既属于功能陶瓷又涉及高温陶瓷。常见的热学陶瓷包括具有很低导热系数的保温 (绝热) 陶瓷、具有很高导热系数的高导热陶瓷、具有极低热膨胀系数的低膨胀或零膨胀陶瓷、能够在 1000~2000 多度的高温环境中工作的高温陶瓷, 此外具有特殊红外辐射特性的陶瓷材料也属于热学陶瓷。热学陶瓷就其形态而言有各种形状的块体、厚度为数毫米至不足一微米的涂层和薄膜、直径为数微米至数十微米的纤维, 不同形态的材料需要用不同的工艺制造。

热学陶瓷在当前我国工业、农业和国防建设中有广泛的应用, 在某些工程技术场合甚至成为关键性材料。然而到目前为止, 在国内尚缺少一本系统地介绍陶瓷的热性能及其制造工艺的书籍。因此编写一本论述陶瓷材料的热学性质和介绍一些重要热学陶瓷材料的特点及其制造工艺、技术的书籍会有助于从事热学陶瓷材料的科研人员、生产技术人员和需要使用热学陶瓷材料的研究设计和工程技术人员的工作和学习。本人从事陶瓷和耐火材料的研究数十年, 其中包括许多有关热学陶瓷, 特别是保温隔热材料的课题。编写有关热学陶瓷书籍的想法在我心中盘桓多年, 退休之后在中国建材工业出版社朱文东编辑的热情鼓励下终于下定决心动笔, 花了将近四年时间完成本书的撰写。

本书绪论部分主要介绍热学物理中关于温度、热量、传热以及格波等一些基本概念, 为读者阅读全书内容勾画出必要的物理基础。在第 1 篇中主要介绍陶瓷材料的热容、导热系数、导温系数、热辐射、热膨胀以及作为表征材料热稳定性的熔点、耐火度、熔解热、蒸发与热分解、高温蠕变等各个热物性的物理本质和测量方法。在第 2 篇中首先用一章篇幅简单介绍块状陶瓷材料的制造工艺。针对陶瓷材料需要经过高温烧成的关键特点, 先论述陶瓷的烧结工艺原理, 再根据烧结致密陶瓷对工艺的要求, 引导出陶瓷成形工艺的特点和原理, 最后根据成形致密陶瓷坯体的要求引导出对陶瓷原料 (粉料) 的处理工艺原理。这样编排不同于一般陶瓷工艺书籍中从原料论述到烧结的次序。笔者认为先论述烧结问题能够抓住陶瓷工艺的内在逻辑关系, 使得文字紧凑、便于阅读。在第 10 章中比较详细地介绍了制造涂层、薄膜、纤维和纤维制品的各种方法。其余各章分别介绍耐高温陶瓷、高导热陶瓷、隔热陶瓷、低膨胀系数陶瓷、红外陶瓷的各种特性和一些具体制造方法。为了压缩全书篇幅, 没有单独开辟章节介绍关于各种热学陶瓷的应用, 而将应用方面的内容分散在第 2 篇的各个章节之中。

为了有助于读者获得尽量多的有关材料热学性能的信息, 书中尽量采用已经在国内外公开发表的有关各种陶瓷材料热学性能的具体数据来说明、验证关于各种材料热学性质的理论

问题和讨论各种材料的具体特性及制造工艺。除一些示意图之外，对书内的大多数图、表都指出其中数据的详细来源。这样做既是出于对前人工作的尊重，也便于读者对书内所引用的数据做进一步了解。其余少数未给出数据出处的图表，则是来自笔者在历年的研究工作中积累的数据。

我衷心感谢同事石兴博士、张士昌教授和唐婕博士为本书提供了他们在研究工作中积累的宝贵资料和图片；同时也感谢我妻子吴萍女士在本书编写期间承担了大部分生活琐事，使我能够全力以赴完成此书。

由于本人的知识水平和写作能力有限，书内必定有许多不足和谬误，真诚地期待同行、前辈以及各方面读者对此给予指正，请通过我的信箱联系：mql@public3.bta.net.cn。

李懋强

2013年2月于北京

目 录

绪论	1
第 1 章 热学陶瓷的内涵以及在现代科技领域中的地位	1
第 2 章 热的本质和表现形式	3
第 1 节 温度和温标	3
第 2 节 热能及热能的传递	5
第 3 节 晶格振动与声子	10
第 4 节 晶格振动的热力学函数	14
参考文献 (一)	16
第 1 篇 陶瓷的热学性能与测试方法	17
第 3 章 比热容及其测试方法	17
第 1 节 晶格的比热容	17
第 2 节 电子对热容的贡献	22
第 3 节 磁性对热容的贡献	24
第 4 节 物质结构与比热容的关系	25
第 5 节 玻璃的比热容	28
第 6 节 比热容的测试方法	30
第 4 章 导热系数及其测试方法	34
第 1 节 晶格的热传导	34
第 2 节 电子的热传导	37
第 3 节 磁子的热传导	39
第 4 节 光子的热传导	40
第 5 节 气体的热传导	43
第 6 节 固-固接触界面的热传导	45
第 7 节 陶瓷材料的导热系数	48
第 8 节 玻璃的导热系数	54
第 9 节 多孔材料的导热系数	56
第 10 节 导热系数的测试方法	61
第 5 章 导温系数及其测试方法	68
第 1 节 导温系数的定义及其物理意义	68
第 2 节 导温系数的测量方法	72
第 6 章 热辐射及相关性质的测量方法	78

第 1 节	辐射传热的基本概念	78
第 2 节	热辐射的基本定律	84
第 3 节	材料的反射特性	86
第 4 节	材料的辐射特性	88
第 5 节	热辐射在介质内的传输	92
第 6 节	辐射比的测量方法	96
第 7 节	反射比的测量方法	99
第 7 章	热膨胀系数及其测试方法	102
第 1 节	热膨胀系数和热力学状态函数	102
第 2 节	非谐振格波和热膨胀系数	103
第 3 节	材料结构和热膨胀系数	106
第 4 节	陶瓷材料的热膨胀系数	111
第 5 节	玻璃的热膨胀系数	115
第 6 节	零膨胀系数和负膨胀系数材料	118
第 7 节	热膨胀系数的测量方法	123
第 8 章	陶瓷材料的热稳定性及其测试方法	128
第 1 节	熔点、熔化热和耐火度及其测量方法	128
第 2 节	蒸发和热分解	136
第 3 节	陶瓷材料的高温蠕变及其测量方法	143
参考文献 (二)		153
第 2 篇	热学陶瓷材料及其制造技术和工艺	159
第 9 章	陶瓷工艺简介	159
第 1 节	陶瓷的烧结	159
第 2 节	陶瓷的成形工艺	175
第 3 节	粉料处理工艺	194
第 10 章	低维陶瓷材料的制造——涂层、薄膜、晶须、纤维	201
第 1 节	陶瓷涂抹层	201
第 2 节	等离子喷涂	207
第 3 节	爆炸喷涂	212
第 4 节	气相沉积	216
第 5 节	液相成膜	231
第 6 节	陶瓷纤维	235
第 7 节	陶瓷晶须	251
第 11 章	耐高温陶瓷材料	259
第 1 节	氧化铝材料	259
第 2 节	氧化锆材料	261
第 3 节	氧化铬材料	263
第 4 节	碳化硅材料	265
第 5 节	氮化硅材料	276

第 12 章 高导热陶瓷材料	285
第 1 节 氧化铍材料	285
第 2 节 氮化铝材料	289
第 3 节 氮化硼材料	294
第 4 节 碳化硅材料	298
第 5 节 金刚石薄膜	301
第 13 章 隔热陶瓷材料	307
第 1 节 用天然多孔原料制造的隔热材料	307
第 2 节 轻质多孔耐火材料	313
第 3 节 陶瓷空心球	322
第 4 节 微孔硅酸钙	328
第 5 节 陶瓷纤维材料	333
第 6 节 纳米孔隔热材料	354
第 7 节 梯度复合隔热材料	362
第 14 章 低膨胀系数陶瓷材料	367
第 1 节 石英玻璃及熔融石英陶瓷	367
第 2 节 锂铝硅系陶瓷和微晶玻璃	374
第 3 节 零膨胀系数和负膨胀系数陶瓷材料	380
第 4 节 钛酸铝陶瓷	387
第 5 节 堇青石材料	390
第 15 章 红外陶瓷材料	396
第 1 节 高红外辐射及高红外吸收陶瓷材料	396
第 2 节 低红外辐射及红外反射陶瓷材料	400
第 3 节 透红外陶瓷材料	410
第 4 节 太阳能集热器红外材料	418
第 5 节 燃气红外辐射器	423
第 6 节 红外隐身陶瓷材料	425
参考文献 (三)	431
附录	448
附录 1 主要工程陶瓷材料的热学性能	448
附录 2 在不同温度下一些氧化物的真比热容 (c_p) 和平均比热容 (\bar{c}_p) 数据	449
附录 3 在不同温度下一些材料的导热系数数据	450
附录 4 一些二元化合物的德拜温度和热膨胀系数测定值	451
附录 5 相关的测量标准	451
附录 6 一些物理量的计量单位、名称、符号及转换	453
附录 7 常用的物理常量	454
附录 8 名词和术语的中英文对照	455
附录 9 无机非金属材料名称中英文对照	469

绪 论

第 1 章 热学陶瓷的内涵以及在现代科技领域中的地位

人类发明陶瓷至今已有八九千年历史^[1]，制陶是早期人类利用自然界提供的原材料通过物理-化学反应转变成被人类所用的器物的创造性劳动之一。但是直到 19 世纪，陶瓷一直被用做盛放物料的容器和特殊的装饰品或艺术品，对陶瓷材料的注意力完全集中在形状、颜色、光泽等方面。其实陶瓷材料除了可制造成漂亮的日常生活用品和艺术品之外，尚有许多特殊的优良性能，如电绝缘性、介电性、压电性、光电性、良好的高温强度、高的化学稳定性等。这些特性都是在 20 世纪逐渐被发现和应用的。其中对具有优良热学性能的陶瓷的开发研究进行得比较晚。如今，电绝缘瓷、电子陶瓷（包括介电陶瓷、压电陶瓷、光电陶瓷等）、结构陶瓷、生物陶瓷等都已经成为具有特定内涵的材料学专用名词。然而，热学陶瓷似乎还较少被大众如此称呼。

早在 18 世纪，欧洲的科学家已经开始研究材料的热物理性质，到 20 世纪中叶热物理性质同物质结构关系的研究已经形成了理论体系，但这些研究并没有落实到陶瓷材料上。直到 20 世纪二次大战后期，由于军备竞赛、空间技术的推动，以及 20 世纪 70 年代能源危机的出现，人们迫切需要具有优良热性能的新材料用于各种新技术和新装备上，于是将一部分注意力集中到了陶瓷材料上。对陶瓷材料的宏观热物理性能以及性能与材料结构间的关系进行了广泛而深入的研究，并在此基础上开发出许多具有优良性能的新颖陶瓷材料。热学陶瓷的概念终于出现，所谓热学陶瓷，可定义为具有显著热物理性能的陶瓷材料。

我国学者奚同庚根据美国普渡大学热物理性质研究中心（Thermal Properties of Research Center, Purdue University）的归纳，将比热容、导热系数、导温系数（热扩散系数）、热膨胀系数、热辐射率和黏度作为物质的基本热学性质^[2]。上述前六个性质对陶瓷材料来讲无疑是非常重要的，其中导热系数、导温系数、热辐射率和比热容直接关系到各种隔热材料、热防护材料和散热材料的性能和应用；热膨胀系数对于各种工程结构陶瓷以及陶瓷-金属的焊接和复合来讲是一个很重要的性质，同时超低膨胀陶瓷在某些工程技术领域发挥着重要的作用。从流体分子动力学观点出发，黏度是流体内部输运过程中分子间动量交换的结果，这与导热系数是能量交换的结果有极大的类似性。实际上流体的黏度（ η ）及其导热系数（ λ ）有如下关系，式中 c_v 为流体的定容热容：

$$\lambda/\eta = c_v \quad (1-1)$$

因此将流体的黏度归入热学性质无疑是正确的。然而，陶瓷材料是一种固态物质，在一般情况下并不存在流体那样的流动，因而也无所谓黏度。在高温下陶瓷材料可能存在黏滞性和蠕变问题，这在某种程度上同流体有一定的类似性，然而将固态材料的黏滞性或黏弹性归入力学性能更为恰当。因此，本书所谓的热学性质不包括黏度。另外，从实用角度出发，陶瓷材

料在高温下不变形、不破坏是非常重要的性能要求。例如，在许多高温设备上要求零部件能够在 1800°C 左右甚至更高的温度下工作，又如飞行器在大气层的飞行中其表面温度可能高达 2000°C 以上，要求飞行器的外壳不但能够经受住如此高的温度，还要能够将热流隔断，使其内部不受高温的影响。考虑到诸如此类的要求，本书将陶瓷材料的耐高温性也列入热学性质之中，其中包括陶瓷材料的熔点、高温蠕变性和热稳定性。

第2章 热的本质和表现形式

第1节 温度和温标

我们知道组成物质的分子和原子（离子）都处在不停地运动的状态，这种运动称为分子或原子（离子）的“热运动”，温度就是用来表征这种热运动激烈程度的一个物理量，物体的温度越高表明其内部分子或原子（离子）运动程度越剧烈。

由于无法直观地检验物体内部分子或原子（离子）的运动情况，温度的测定是建立在热平衡概念的基础上的，即一切互为热平衡的系统具有相同的温度。温度虽然可以表征物体内部分子或原子（离子）的运动的剧烈程度，但它并不能给出这种运动剧烈程度的绝对值的大小。这样就要求首先建立一种温标体系，以便测量和对数据进行互相比较。1742年，瑞典天文学家摄尔修斯（A. Celsius）用水的沸点作为 0°C 参考点，以水的冰点作为 100°C 参考点，在这个区间把温度分为100个等分度，用以标定温度。1743年，克里森（J. P. Christen）建议将沸点与冰点颠倒过来，分别作为 100°C 和 0°C 的参考点，从而形成了今天使用的摄氏温标，其量纲称为“摄氏度”用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。1848年，苏格兰人开尔文爵士（Lord Kelvin）根据热力学第二定律设想如果一个物体没有任何热量放出，则该物体必定处于绝对零度，从而提出了绝对温度的概念，并在此基础上建立了绝对温标（又称热力学温标）用 K 表示，其 1K 与 1°C 的大小相等。还有一种兰氏温标，用 R 表示，由苏格兰工程师 W. J. M. Rankine 建立，也以绝对零度为起点，以水的冰点为 491.67°R ，沸点为 671.67°R ，中间分成180等分，每一等分为 1°R 。其刻度比 K 氏温标小： $1^{\circ}\text{R} = 5/9\text{K}$ 。在德国和法国的酒精行业曾经使用过一种列氏温标，用 R' 表示以区别于上面的兰氏温标，它由法国人列奥弥尔（R. A. F. Reaumur）于1730年创设，以水的冰点为 $0^{\circ}\text{R}'$ ，正常沸点为 $80^{\circ}\text{R}'$ ，中间分成80等分。此外，在美国和少数欧洲国家中还使用由 D. G. Fahrenheit 创立的华氏温标，用 F 表示，他以冰、水和氯化铵混合物的温度为零度（ 0°F ），冰、水混合物的温度为 32°F ，水的沸点为 212°F ， 1°F 的大小与 1°R 温标相等。

如此众多的温标给温度的量度和应用带来极大的混乱，为了统一国际间的温度量值，国际度量衡大会于1927年决定将热力学温标作为最基本的温标，热力学温度作为基本温度，并规定水的三相共存平衡温度的 $1/273.16$ 为温度单位，称为“开尔文”（ K ）。同时在此基础上制定了国际实用温标（ IPTS ）。国际实用温标以17个可以精确而重复地检测的物质平衡态温度值作为基本参考点（表2-1）。基本参考点之间的温度由内插公式确定^[3]。在这些确定的温度点上国际实用温标与热力学温标相符，而在这些温度之间，国际实用温标与热力学温标的差异极小，以至对于大多数实际工作来说是可以忽略的。

需要指出的是除热力学温标（绝对温标）之外，各种温标的单位都以“度”来表示，但是1968年根据国际度量衡大会的建议，将热力学温标以及国际实用温标的单位由曾经使用的“度”（ $^{\circ}\text{K}$ ）改为“开尔文”并以 K 表示。

以上各种温标之间的转换关系可用以下几个公式表示：

$$0 \text{ K} = 0^\circ \text{ R} = -273.15^\circ \text{ C} = -459.67^\circ \text{ F} \quad (2-1)$$

$$x \text{ K} = (x - 273.15)^\circ \text{ C} = \left(\frac{9}{5}\right)x^\circ \text{ R} = \left[\left(\frac{9}{5}\right)(x - 273.15) + 32\right]^\circ \text{ F} \quad (2-2)$$

$$x^\circ \text{ R}' = \left(\frac{5}{4}\right)x^\circ \text{ C} = \left(\left(\frac{5}{4}\right)x + 273.15\right) \text{ K} \quad (2-3)$$

表 2-1 国际实用温标 (IPIS-90) 规定的基本参考点*

物质**	测量平衡状态	国际实用温标/K	摄氏温标/°C
He	蒸汽压	3 或 5	—
H ₂ (平衡)	三相共存平衡态	13.8033	-259.346
H ₂ (平衡) 或 He	蒸汽压测定 气体温度计	17	-256.15
H ₂ (平衡) 或 He	蒸汽压测定 气体温度计	20.3	-252.85
Ne	三相共存平衡态	24.5561	-248.5939
O ₂	三相共存平衡态	54.3584	-218.7916
Ar	三相共存平衡态	83.8058	-189.3442
Hg	三相共存平衡态	234.3156	-38.8344
H ₂ O	三相共存平衡态	273.16	0.01
Ga	熔点	302.9146	29.7646
In	凝固点	429.7485	156.5985
Sn	凝固点	505.078	231.928
Zn	凝固点	692.677	419.527
Al	凝固点	933.473	660.323
Ag	凝固点	1234.93	961.78
Au	凝固点	1337.33	1064.18
Cu	凝固点	1357.77	1084.62

* 固液共存点的压力为 0.101325 MPa。

** H₂ (平衡) 表示其组成为 99.79% 仲氢 + 0.21% 正氢。

用不同的测温物质 (或同一种物质的不同测温属性) 制造的温度计去建立某种温标, 除在定义点 (如摄氏温标的冰点和沸点) 上测出的温度相同外, 在其他温度上这些不同种类的温度计所给出的温度并不严格一致。图 2-1 给出了几种由不同物质构成的摄氏温度计在 0°C 和 100°C 之间的测量读数与用氢定容温度计所测的读数之差, 其中横坐标为氢定容温度计的测定值。因此国际实用温标 (IPIS-90) 规定在 0.65~5K 之间用氢蒸气压力温度计作为规定的测温仪器, 在 3.0~24.5561K 之间用氢气体温度计作为规定的测温仪器, 在 13.8033~1234.93K 之间用铂电阻为规定的测温仪, 在银的凝固点 (1234.93K) 以上规定用基于 Plank 黑体辐射定律的单色光高温辐射计来测定温度。

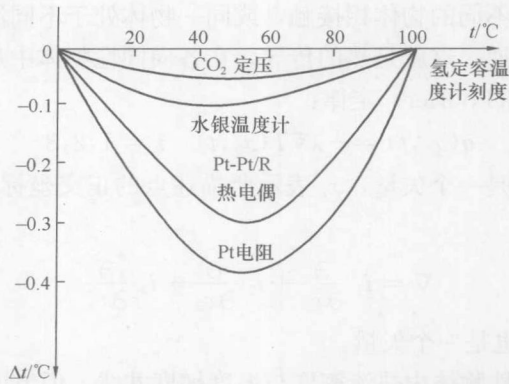


图 2-1 不同温度计所测温度同氢定容温度计测定值的差别^[4]

关于温标和测温方面的详细知识请参阅参考文献^[3~6]。

第2节 热能及热能的传递

在日常生活中我们称温度高的物体为热的物体，这里“热”是一个形容词，而在物理学中“热”是一个名词，表示一种能量的概念。物体内部分子或原子（离子）在不停地运动，它们必然具有动能，运动程度越剧烈其动能越大。如果通过某种方法使运动剧烈的分子或原子（离子）同运动剧烈程度低的分子或原子（离子）相接触，或使两者相混合，这样通过粒子间的碰撞可以将能量由高能量的粒子转移给低能量的粒子，最后达到所有粒子的能量处于同等状态，宏观上就是温度高的物体降温，而温度低的物体升温，最后两者的温度达到平衡。此外，如果采用某种手段加剧物体内部分子或原子（离子）的运动，由于这些粒子的动能增大，物体温度相应升高。如果进行相反的过程，则能使物体的温度下降。上述这些使温度发生变化的过程中伴随着能量的迁移，这种迁移的能量称为热，或热能。需要强调的是热能是处于迁移状态的能量，因此所谓“热的物体含有的热能大，冷的物体含有的热能小”这种表述是不正确的，这是对热能的一种错误理解，能量在开始传递之前和终止传递之后都不能称为热能。

热能是能量的一种形式，因此其度量单位就是能量的单位。然而历史上热学研究的先驱者们没有认识到热量同功或能量是一致的，他们独立地定义了热量的度量单位：在 1 标准大气压下，将 1g 温度为 14.5°C 的纯水升高到 15.5°C 所需要的热量为 1 卡路里 (Calorie)，用 cal 表示。现在国际度量衡大会已经不再承认卡为热量的基本度量单位，而规定所有能量（包括热能）都用焦耳 (J) 作为度量的基本单位。物体在 1 牛顿 (N) 力作用下移动了 1 米 (m) 距离所做的功即为 1J。卡与焦耳之间的换算关系如下：

$$1\text{cal} = 4.186\text{J} \quad (2-4)$$

此外，在英、美国家的一些热工领域尚用以华氏度和英制单位定义的称为英国热量单位来度量热能，用符号 Btu 表示。1Btu 就是在 1 标准大气压下把 1 英磅的水由温度 63°F 升高到 64°F 所需的热量。

$$1\text{Btu} = 252\text{cal} = 1055\text{J} \quad (2-5)$$

热量是由温度差引起的处于迁移状态的能量，热能的传递方式可分为三种，即热传导、

对流和热辐射。两个温度不同的物体相接触，或同一物体处于不同温度的相邻部位，会发生热量从高温处向低温处传递，这就是热的传导。在各向同性物体中从高温流向低温的热流密度 (W/m^2) 服从富利埃 (Fourier) 定律：

$$\mathbf{q}(x_i, t) = -\lambda \nabla T(x_i, t) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2-6)$$

式中 \mathbf{q} 表示热流密度，是一个矢量， x_i 表示所描述点的正交坐标位置， t 表示时间； ∇ 为 Nabla 算子：

$$\nabla = \mathbf{i}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \mathbf{i}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \mathbf{i}_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (2-7)$$

式中 ∇T 为温度梯度，也是一个矢量。

式 2-6 表示在各向同性物体内部热流密度与温度梯度共线，但方向正好相反，其值同温度梯度成正比，比例系数 λ 称为导热系数，其量纲为 $W/(m \cdot K)$ 。在一维稳态传热情况下式 (2-6) 变成：

$$q = -\lambda \frac{T_l - T_h}{b} \quad (2-8)$$

式中 T_l 和 T_h 分别表示低温面和高温面的温度， b 为高低温面之间的距离。该式是某些导热系数测定方法的原理基础。

导热系数的倒数称为热阻率，用 ρ_r 表示，单位是 $m \cdot k/W$ 。

$$\rho_r = 1/\lambda \quad (2-9)$$

于是在一维稳态情况下，热流密度同高、低温度差的绝对值 ΔT 的关系可写成：

$$q = \frac{\Delta T}{b\rho_r} \quad (2-10)$$

此式与电学中电流、电势差和电阻三者关系形式相同，因此在某些场合对传热问题的分析可借用电路分析方法来实现。

对于如石墨、陶瓷基纤维编织体等各向异性物体，其导热系数不再是标量，它同所取的方向有关，于是某一方向上的热流密度不仅同该方向上的温度梯度有关，同时还受到其他方向上的温度梯度影响，这样各向异性物体的导热系数需要用二个二阶张量来表示：

$$\begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{bmatrix}, \text{ 其中 } \lambda_{ij} \text{ 是导热系数分量，表示在 } j \text{ 方向上的温度梯度对 } i \text{ 向上的热流密度}$$

大小的影响。于是某一方向上的热流密度不仅同该方向上的温度梯度有关，同时还受到其他方向上的温度梯度影响，热流密度和温度梯度矢量的各个分量分别组成两个矩阵：

$$\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} \text{ 和 } \begin{bmatrix} \partial T / \partial x_1 \\ \partial T / \partial x_2 \\ \partial T / \partial x_3 \end{bmatrix}$$

可以将式 2-6 改写成：

$$q_i = - \sum_{j=1}^3 \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2-11)$$

导热系数分量具有如下性质：

$$\lambda_{ii} > 0, \lambda_{ij} = \lambda_{ji}, \lambda_{ii}\lambda_{jj} > (\lambda_{ij})^2 \quad (i \neq j)$$

从这些性质可见导热系数矩阵是一个对称矩阵，因此只要坐标系方向选得合适，必定可将导热系数矩阵变成对角矩阵，即：

$$\begin{bmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{bmatrix}$$

对角线上的分量： λ_{11} 、 λ_{22} 、 λ_{33} 称为主导热系数，相应的三个坐标轴称为导热系数主轴。以导热系数主轴作为坐标系的三个轴，以原点为中心，分别以 $(\lambda_{11})^{-\frac{1}{2}}$ 、 $(\lambda_{22})^{-\frac{1}{2}}$ 和 $(\lambda_{33})^{-\frac{1}{2}}$ ，为半轴长度作一个椭球，则各向异性材料的各个方向上的导热系数都呈现在椭球面上。

热量通过某一物体会造成该物体各部分温度发生变化，如果流进物体的热量大于流出的热量，则物体各部分温度会逐渐升高，反之则降低。导热物体各处的温度同所传导的热流密度之间的关系可根据能量守恒原理导出：

$$\frac{\partial (c\rho T)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + q_v \quad (2-12)$$

式中 ρ 为物体的密度(kg/m^3)， c 为比热容[$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]， q_v 为物体内部的热源密度，向外发热为正值，吸收热量则为负值， $\nabla \cdot \mathbf{q}$ 为热流密度矢量的散度。根据式 2-6，上式可转变成：

$$\frac{\partial (c\rho T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q_v \quad (2-13)$$

对于各向同性的均匀物体 ρ 、 c 和 λ 都为标量并且同位置及时间无关，因此上式可简化成：

$$\frac{c\rho}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \frac{q_v}{\lambda} \quad (2-14)$$

式中 ∇^2 为 Laplace 算子， $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$

定义 $\lambda/c\rho$ 为导温系数，又称热扩散率，常用字母 a 表示，量纲是 m^2/s 。导温系数表征材料在非稳态导热过程中温度的传播能力。

当式 2-14 中 $q_v=0$ ，即体系内无热源存在，则成为：

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} \right) \quad (2-15)$$

式 2-14 称为富利埃 (Fourier) 导热微分方程，这是热传导的基本方程之一。

对流传热出现在有流体参与的热能传递过程中，它是热传导和流体运动的组合。固体同与之相接触的流体之间的热量传递可用牛顿 (Newton) 冷却公式表示：

$$q = h \cdot \Delta T \quad (2-16)$$

式中 q 为固体壁面同与之相接触的流体之间的热流密度， $\Delta T = T_w - T_f$ ，其中 T_w 为固体表面温度， T_f 为远离表面的流体深处的温度，这里将由壁面流向流体的热流密度定义为正值，反方向则为负值， h 称为对流传热系数，简称传热系数或换热系数，量纲是 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。对流传热的核心问题就是求 h 之值。从理论上推导 h 需要通过流体的连续方程、动量微分方程和热传导微分方程的联立求解，由于数学方面的困难，在大多数情况下 h 几乎不可能通过解析方法来求。通常利用建立在理论分析和实验数据相结合基础上的相似理论来求解 h 。在流体的相似理论中定义了一系列称为准数的无量纲的函数，并建立了在各种具体场合中这些

准数之间的关系和适用范围的数学表达式。主要的准数列出如下：

Grashof 准数

$$Gr = \frac{g\alpha\Delta Tl^3}{\nu^2} \quad (2-17)$$

Nusselt 准数

$$Nu = \frac{hl}{\lambda} = f_n(Re, Pr) = f_m(Gr, Pr) \quad (2-18)$$

Prandtl 准数

$$Pr = \frac{\nu}{a} \quad (2-19)$$

Rayleigh 准数

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (2-20)$$

Reynolds 准数

$$Re = \frac{V_\infty l}{\nu} \quad (2-21)$$

Stanton 准数

$$St = \frac{h}{\rho c_p V_\infty} = \frac{Nu}{Re \cdot Pr} \quad (2-22)$$

上面各式中 a 为流体的导温系数 (m^2/s)， c_p 为流体的定压比热容 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]， g 为重力加速度 ($9.8\text{m}/\text{s}^2$)， l 为特征长度 (m)， ΔT 为参加换热的固体表面温度与流体深处温度之差的绝对值， V_∞ 为流体深处的流速 (m/s)， α 为流体的体积膨胀系数 (K^{-1})， λ 为流体的导热系数 [$\text{J}/(\text{m} \cdot \text{K})$]， ν 为流体的运动黏度 (m^2/s)， ρ 为流体的密度 (kg/m^3)。

Pr 准数表征了流体的基本特性， Re 准数表征了流动特性， Nu 准数表征了换热特性，通过 Nu 可求出传热系数 h 。在强迫流动换热时可通过函数 $f_n(Re, Pr)$ 来计算 Nu 的值，而自然对流换热情况下通过函数 $f_m(Gr, Pr)$ 来求 Nu 之值。一旦得到 Nu 的大小，就可根据 Nu 的定义来求 h 。 $f_n(Re, Pr)$ 和 $f_m(Gr, Pr)$ 的具体形式需根据具体的换热情况和 Re 、 Gr 及 Ra 的数值范围决定。

任何温度大于 0K 的物体都一定会不断地以电磁波形式向外发射能量，这发射通常称为热辐射，同时也一定会吸收其他物体发出的热辐射能。如果某一物体发出的热辐射大于其同时从其他物体吸收的热辐射，则该物体的温度就会下降，反之则温度升高。这种物体间通过热辐射互相交换热量的过程就称为辐射换热，这是一种非接触式传热方式。

物体向外辐射的能流密度同其温度（绝对温度）的四次方成正比：

$$q = \epsilon\sigma T^4 \quad (2-23)$$

式中 ϵ 称为物体的辐射率（又称黑度系数）， σ 称为黑体辐射常数，又称斯提芬-波尔兹曼 (Stefan-Boltzmann) 常数，其值为 $5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 。真实物体的黑度系数 ϵ 总是 < 1 而 > 0 。如果 $\epsilon = 1$ ，则称为黑体，这是一种理想化的物体，实际上并不存在。但用黑体的概念可以进行理论分析。黑体的特点是这种理想化的物体只会向外辐射能量和完全吸收外界投射到该物体上的所有热辐射，而没有任何反射或透过任何波长电磁波的能力。即辐射率 ϵ 和吸收率 α 均为 1，反射率 ρ 及透过率 τ 均为 0。需要指出因物体发射电磁波和吸收电磁波是同一机制的正反过程，因此在相同温度和波长的条件下辐射率与吸收率总是相等的，即 $\epsilon = \alpha$ 。

黑体辐射电磁波的能力随波长及温度而变化,符合所谓的普朗克 (M. Planck) 定律:

$$E_{b\lambda} = \frac{A}{\lambda^5 [\exp(B/\lambda T) - 1]} \quad (2-24)$$

式中 $E_{b\lambda}$ 为黑体的光谱辐射力,表示在波长为 λ 和温度为 T 条件下的发射能力, A 和 B 为

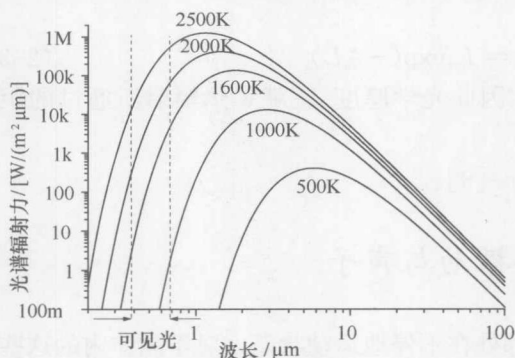


图 2-2 不同温度下黑体辐射力随波长分布, 图内数字表示温度

辐射常数: $A = 3.742 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, $B = 1.439 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 。图 2-4 给出了黑体光谱辐射力随波长和温度而变化的辐射能力分布曲线。从图 2-2 可见辐射能量主要集中在红外波段 ($0.7 \sim 100 \mu\text{m}$), 因此热辐射也就是红外线。从图 2-2 还可看出: 温度越高辐射能量越强, 并向短波方向偏移。分布曲线最高点所对应的波长 λ_m 同温度的关系可用维恩 (Wien) 位移定律表示:

$$\lambda_m T = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (2-25)$$

如将式 2-24 对波长 λ 积分, 则得到黑体辐射的 Stefan-Boltzmann 定律的数学表达式:

$$E_b = \int_0^\infty \frac{A}{\lambda^5 [\exp(B/\lambda T) - 1]} d\lambda = \sigma T^4 \quad (2-26)$$

式中 E_b 为黑体全波长辐射力, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 即斯蒂芬-波尔兹曼 (Stefan-Boltzmann) 常数。将 E_b 同 ϵ 相乘即得到灰体 (关于灰体的定义在第 1 篇第 6 章中给出, 其特征之一是 $0 < \epsilon < 1$) 的全波长辐射力, 即式 2-23。

两个无穷大等温平行表面, 温度分别为 T_1 和 T_2 (假定 $T_1 > T_2$), 它们之间通过热辐射进行的净热流密度为:

$$q = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (2-27)$$

然而, 如果是灰体, 则不能简单地把 $\sigma(\epsilon_1 T_1^4 - \epsilon_2 T_2^4)$ 等同为 q 。原因是灰体不能全部吸收照射到其上面的全部辐射能, 因为反射率 $\rho \neq 0$, 其中有一部分必然被反射到对面的表面上, 而对面又会将这部分能量中的一部分再反射回来, 如此反复不断。通过理论分析可以得到如图 2-3 所示的辐射热交换的热流密度为:

$$q = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_1 \epsilon_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (2-28)$$

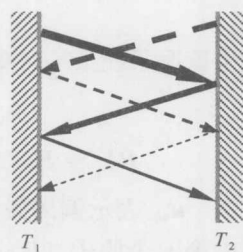


图 2-3 灰体平行表面的辐射热交换

以上讨论都假定热辐射是在真空中进行的, 在热辐射的路径上不存在对热辐射的吸收、散射。如果热辐射在具有吸收和散射作用的介质中传播, 其强度将随传播距离的增大而衰减:

$$I_{\lambda L} = I_{\lambda 0} \exp\left[-\int_0^L \xi_{\lambda} dx\right] \quad (2-29)$$

式中 $I_{\lambda L}$ 表示波长为 λ 的热辐射经过厚度 L 的介质后的强度, $I_{\lambda 0}$ 为热辐射在传播前的原始强度, ξ_{λ} 称为波长 λ 的单色衰减系数, 其量纲是 m^{-1} 。对于具有吸收和散射作用的介质, ξ_{λ} 由吸收 ($\xi_{a\lambda}$) 和散射 ($\xi_{s\lambda}$) 两部分组成:

$$\xi_{\lambda} = \xi_{a\lambda} + \xi_{s\lambda} \quad (2-30)$$