

准稳态法热物性测试技术应用——Application Note: 001

准稳态法热多参数热物理性能 测试技术的发展历程和未来



摘要：准稳态法多参数热物理性能测试技术是近二十多年来发展起来的新型测试技术，在热物理性能测试领域具有广阔的发展前景。本文回顾了准稳态法测试技术的发展历程，用详细的数学模型和测量公式推导过程描述了准稳态法测试技术的演变过程，介绍了准稳态法发展过程中的一些典型研究和应用，分析了准稳态法测试技术各个发展阶段的特点和不足，并指出了今后的发展方向和重点研究内容。

1. 简介

准稳态法热物理性能测试技术是介于稳态和瞬态之间的一种动态测试技术，准稳态技术兼顾了稳态法的高精度和瞬态法的测试时间短的优势，它的主要特点体现在以下几个方面：

- (1) 能进行热导率、热扩散率和比热容多个热物理性能参数的同时测量。
- (2) 比较容易的实现高温 1500℃ 以上的热物性测试，特别适合高温隔热材料的热物性性能测试评价。
- (3) 在整个温度变化区间内，热物性测量基本是连续一个连续测量过程，可以很容易的获得热物理性能参数随温度的变化曲线，这个特点非常适用于相变材料在整个变温过程中的连续检测。
- (4) 采用准稳态法测试技术可以对多种材料形态的热物理性能进行测量，包括液体、粉体、固体和柔性体材料，甚至还可以测量固固、固液、液固和液液转变过程中的热物性性能。
- (5) 准稳态法测试技术的变化种类比较多，可以根据不同的被测对象选择不同的准稳态法测量形式。

本文将对准稳态法热物性测试技术的整个发展过程分为三个阶段进行详细的描述，给出其中详细的数学模型推导，并指出存在的问题和今后的发展方向。

2. 准稳态法热物性测试技术的初始阶段

准稳态法热物性测试技术是近 20 年发展起来的一种动态测试技术，由于其测试模型简单易于实现，尽管测量误差大，测试温度也不高，无法在工程材料的测试评价中得到真正的推广应用，但在准稳态技术发展的初起到目前为止，多应用在大学物理试验的教学方面，对学习和了解热传递原理和过程以及测试技术的掌握有重要的作用。

2.1. 准稳态法基本测量原理

在准稳态法多参数热物理性能测试中，假设被测试样为如图 2-1 所示的一维无限大导热模型：一无限大不良导体平板厚度为 $2R$ ，初始温度为 T_0 ，在平板两侧同时施加均匀的指向中心面的热流密度 q_c ，则平板各处的温度 $T(x, \tau)$ 将随加热时间 τ 而变化。

以试样中心为坐标原点，上述模型的数学描述可表达如下：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} &= \alpha \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial T(R, \tau)}{\partial x} &= \frac{q_c}{\lambda} \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0 \\ T(x, 0) &= T_0 \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

式中 $\alpha = \lambda / \rho c$ 为热扩散率， λ 为材料的热导率， ρ 为材料的密度， c 为材料的比热， q_c 为从边界向中间施加的热流密度， T_0 为初始温度。

为求解方程(2.1.1)，应先作变量代换，将(2.1.1)式的边界条件换为齐次的，同时使新变量的方程尽量简化，故此设：

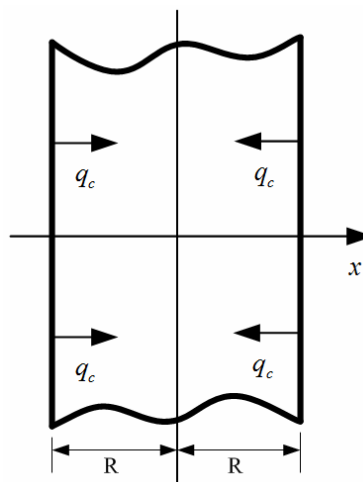


图 2-1 理想的无限大不良导体平板

$$T(x, \tau) = u(x, \tau) + \frac{\alpha q_c}{\lambda R} \tau + \frac{q_c}{2\lambda R} x^2 \quad (2.1.2)$$

将(2.1.2)式代入(2.1.1)式, 得到 $u(x, \tau)$ 满足的方程及边界和初始条件:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} &= \alpha \frac{\partial^2 u(x, \tau)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial x} &= 0 \quad \frac{\partial u(0, \tau)}{\partial x} = 0 \\ u(x, 0) &= T_0 - \frac{q_c}{2\lambda R} x^2 \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

用分离变量法解方程(2.1.3), 设:

$$u(x, \tau) = X(x) \times F(\tau) \quad (2.1.4)$$

代入(2.1.3)中第 1 个方程后得出变量分离的方程:

$$F'(\tau) + \alpha \beta^2 F(\tau) = 0 \quad (2.1.5)$$

$$X'(x) + \beta^2 X(x) = 0 \quad (2.1.6)$$

(2.1.5)和(2.1.6)式中的 β 为待定常数。

方程(2.1.5)的解为:

$$F(\tau) = e^{-\alpha \beta^2 \tau} \quad (2.1.7)$$

方程(2.1.6)的解为:

$$X(x) = c \cos \beta x + c' \sin \beta x \quad (2.1.8)$$

为使(2.1.4)式是方程(2.1.3)的解, (2.1.8)式中的 c 、 c' 和 β 的取值必须使 $X(x)$ 满足方程(2.1.3)的边界条件, 即必须 $c' = 0$, $\beta = n\pi / R$ 。

由此得到 $u(x, \tau)$ 满足边界条件的 1 组特解:

$$u_n(x, \tau) = c_n \cos \frac{n\pi}{R} x \cdot e^{-\frac{\alpha n^2 \pi^2}{R^2} \tau} \quad (2.1.9)$$

将所有特解求和, 并带入初始条件, 得:

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \cos \frac{n\pi}{R} x = T_0 - \frac{q_c}{2\lambda R} x^2 \quad (2.1.10)$$

为满足初始条件, 令 c_n 为 $T_0 - \frac{q_c}{2\lambda R} x^2$ 的傅氏余弦展开式的系数:

$$c_0 = \frac{1}{R} \int_0^R \left(T_0 - \frac{q_c}{2\lambda R} x^2 \right) dx = T_0 - \frac{q_c R}{6\lambda} \quad (2.1.11)$$

$$c_n = \frac{2}{R} \int_0^R \left(T_0 - \frac{q_c}{2\lambda R} x^2 \right) \cos \frac{n\pi}{R} x dx = (-1)^{n+1} \frac{2q_c R}{\lambda n^2 \pi^2} \quad (2.1.12)$$

将 c_0 和 c_n 的值代入(2.1.9)式, 并将所有特解求和, 得到满足方程(2.1.3)条件的解为:

$$T(x, \tau) = T_0 + \frac{q_c}{\lambda} \left(\frac{\alpha}{R} \tau + \frac{1}{2R} x^2 - \frac{R}{6} + \frac{2R}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \cos \frac{n\pi}{R} x \cdot e^{-\frac{\alpha n^2 \pi^2}{R^2} \tau} \right) \quad (2.1.13)$$

考察 $T(x, \tau)$ 的解析式(2.1.13)可以看到, 随加热时间的增加, 样品各处的温度将发生变化, 而且我们注意到式中的级数求和项由于指数衰减的原因, 会随加热时间的增加而逐渐变小, 直至所占份额可以忽略不计。

定量分析表明, 当 $\frac{\alpha \tau}{R^2} > 0.5$ 以后, 上述级数求和项可以忽略。这时式(2.1.13)可简写成:

$$T(x, \tau) = T_0 + \frac{q_c}{\lambda} \left(\frac{\alpha \tau}{R} + \frac{x^2}{2R} - \frac{R}{6} \right) \quad (2.1.14)$$

这时，在试样中心处（ $x=0$ ）有：

$$T(0, \tau) = T_0 + \frac{q_c}{\lambda} \left(\frac{\alpha \tau}{R} - \frac{R}{6} \right) \quad (2.1.15)$$

在试样加热面处（ $x=\pm R$ ）有：

$$T(R, \tau) = T_0 + \frac{q_c}{\lambda} \left(\frac{\alpha \tau}{R} + \frac{R}{3} \right) \quad (2.1.16)$$

由式(2.1.15)和(2.1.16)可见，当加热时间满足条件 $\frac{\alpha \tau}{R^2} > 0.5$ 时，在试样中心面和加热面处温度和加热时间成线性关系，温升速率都为 $\partial T / \partial \tau = \alpha q_c / \lambda R$ ，此值是一个和材料导热性能和实验条件有关的常数，此时加热面和中心间的温度差为：

$$\Delta T = T(R, \tau) - T(0, \tau) = q_c R / 2\lambda \quad (2.1.17)$$

由式(2.1.17)可以看出，此时加热面和中心面间的温度差 ΔT 和加热时间 τ 没有直接关系，保持恒定，系统各处的温度和时间呈线性关系，温升速率也相同。我们称此种状态为准稳态。

当系统达到准稳态时，由式(2.1.17)得到：

$$\lambda = T(R, \tau) - T(0, \tau) = \frac{q_c R}{2\Delta T} \quad (2.1.18)$$

根据式(2.1.18)，只要测量进入准稳态后加热面和中心面间的温度差 ΔT ，并由实验条件确定相关参量 q_c 和 R ，则可以得到待测材料的热导率 λ 。

另外，在进入准稳态后，由比热的定义和能量守恒关系，可以得到下列关系式：

$$q_c = c \rho R \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.1.19)$$

比热为：

$$c = \frac{q_c}{\rho R \frac{\partial T}{\partial \tau}} \quad (2.1.20)$$

式中 $\frac{\partial T}{\partial \tau}$ 为准稳态条件下试样中心面的温升速率（进入准稳态后各点的温升速率是相同的）。

依据热扩散率的定义 $\alpha = \lambda / \rho c$ ，根据式(2.1.18)和(2.1.19)，就可以得到热扩散率的计算公式：

$$\alpha = \frac{R^2}{2\Delta T} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.1.21)$$

从公式(2.1.21)可以看出，热扩散率的测量是绝对的，它只取决于距离和时间测量，并以热扩散率的量纲形式 $[\alpha] = m^2 s^{-1}$ 进行描述。由此，可以得到准稳态法同时测量热导率、热扩散率和比热容的全部数学公式：

$$\lambda = \frac{q_c R}{2\Delta T}, \quad \alpha = \frac{R^2}{2\Delta T} \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad c = \frac{q_c}{\rho R \frac{\partial T}{\partial \tau}} \quad (2.1.22)$$

由以上分析和公式(2.1.22)可以得到结论：只要在上述模型中测量出系统进入准稳态后加热面和中心面间的温度差和中心面的温升速率，就可以测定材料的热扩散率。如果测量出流经试样的热流密度，就可以得到待测材料的热导率和比热容。

2.2. 准稳态法测试简易装置

按照以上准稳态法的基本原理，可以搭建起简易的测量装置。对于采用以上准稳态理论模型设计搭建

测量装置时必须尽可能的满足测试模型，而测试模型中的无限大平板条件通常无法满足，测试仪器一般都是要用有限尺寸的试样来代替。但试验表明：当试样的横向线度大于厚度的六倍以上时，可以认为传热方向只在试样的厚度方向进行，即热流可以被认为是一维热流。

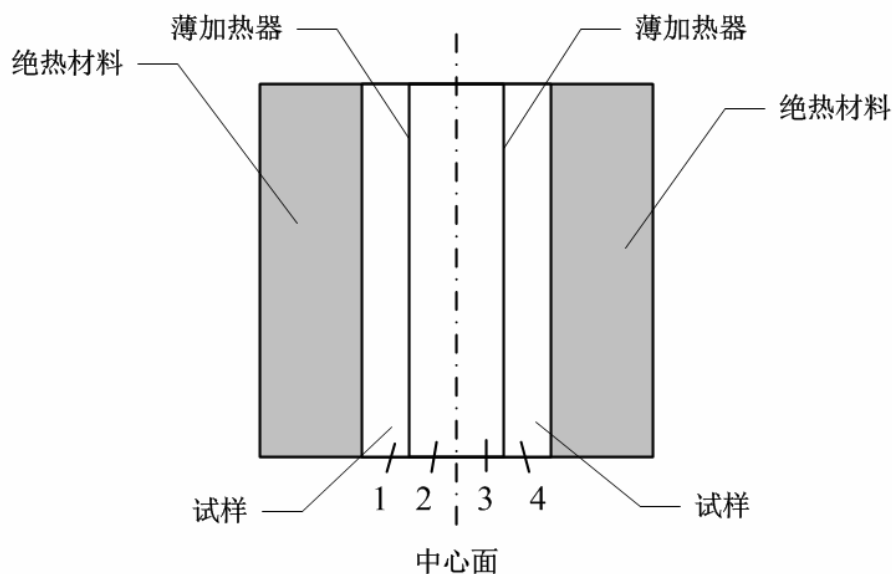


图 2-2 被测试样的安装结构

在简易的准稳态法测量装置中，为了精确确定加热面的热流密度 q_c ，利用超薄型加热器作为热源，其加热功率在整个加热面上均匀并可精确控制，加热器本身的热容可忽略不计。为了在加热器两侧得到相同的热阻，采用 4 个样品块的配置，可认为热流密度为功率密度的一半，如图 2-2 所示。

为了精确测出温度 T 和温差 ΔT ，可用两个分别放置在加热面中部和中心面中部的热电偶作为温度传感器来测量温升速率 $\partial T / \partial \tau$ 和温差 ΔT 。

2.3. 存在的问题

按照准稳态法基本原理所搭建起简易的测量装置，实现测试模型边界条件的措施简陋，所以目前绝大多数准稳态法热物性测量装置都属于这种简易装置，多应用在大学物理试验教学中，并无法在具体工程应用中应用，主要原因有以下几个方面：

(1) 热流密度 q_c 准确的工程实现非常困难，特别是在高温和大热流密度更难实现，所以简易装置采用的是薄膜类电加热片，并忽略掉薄膜加热片的热容，这在 200°C （薄膜加热片的极限使用温度）以下是可行的，但无法提供更高的温度和更大的热流密度。

(2) 上述准稳态法基本原理模型是试样四周处于绝热边界条件，即试样中是一维热流，在试样四周的边界上不存在热损失（如辐射和对流），薄膜加热片所产生的热量只在试样厚度方向上传递，但这在简易装置中完全没有考虑，而这种边界热损往往是带来测量误差的重要因素。当然，作为简易试验装置，试验温度不高和测量精度要求不高的情况下，可以允许这种边界条件的忽略。

(3) 为了保证尽可能的满足测试模型，需要四块被测试样，而被测试样的厚度越一致越好，而这在具体工程应用中几乎无法得到保证，特别是对于一些低导热的隔热材料更是如此，会带来很大的试样制备的复杂性和困难性。

3. 准稳态法热物性测试技术的发展阶段

从上述的准稳态法热物性测试技术的初起阶段可以看出，准稳态法测试技术中的主要难题在于如何准确的获得或测量热流密度以及在工程上如何有效的实现测试模型所要求的绝热边界条件。以下将介绍在准稳态热物性测试技术实用化方面两项具有突出代表性的研究工作。

3.1. 电加热功率量热法测试技术

为了实现准稳态法测试技术在高温多个物理性能参数测试中的应用，德国的 Wolfgang Poessnecker 和 Ulrich Gross[1,2] 在这方面进行了大胆的尝试，他们所采用的关键技术是用具有一定绝热环境下的电加热功率来实现热流密度的测量，尝试采用准稳态测试技术同时测量圆柱状试样的热导率、热扩散率和比热容。他们的研究工作非常具有代表性，尽管最终不是十分成熟，但给准稳态法的进一步发展奠定了基础。

3.1.1.1. 测量原理

他们完全采用的是准稳态法测量原理，但在测试模型的实现上加入了更多技术措施以实现高温下的多参数热物理性能测试。测量原理模型如图 3-1 所示。

如图 3-1 图所示，在试样容器内固定了径向缠绕的加热丝。在试样容器的顶部和底部，布置了多层导热屏蔽系统和多层辐射屏蔽系统。试样容器外部中心温度设定为 T_C ，外部加热炉内壁中心温度设定为 T_F ，外部加热炉在 z 向坐标位置 $z = \pm h_2$ 处的温度分别标记为 T_{FA} （顶部位置 $+h_2$ ）和 T_{FB} （底部位置 $-h_2$ ）。

采用四个独立的控温仪对外部加热炉的三组独立加热丝和试样容器内的一组独立加热丝进行独立的加热控制，在任意时刻总是使得以下关系成立：

$$T_F = T_C = T_{FB} = T_{FA} = \dot{T}t \quad (3.1.1)$$

式中 \dot{T} 为升温速度， t 为时间。

如果假设在试样容器内加载试样和未加载试样时进入试样容器的热流速率分别为 \dot{Q}_F 和 \dot{Q}_E ，在一个较小的中间区域 $\pm h_1$ 内通过的热量 $\dot{Q} = UI$ ，其中 U 为加热电压， I 为加热电流。

另外，如果以下条件也成立：

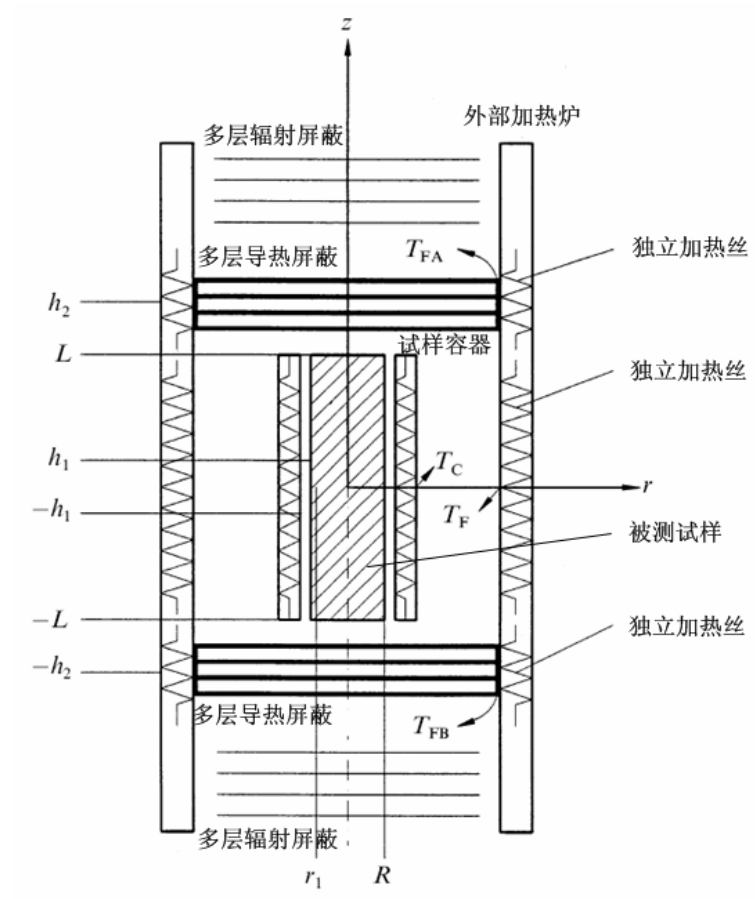


图 3-1 准稳态法高温多参数测试模型示意图

$$\frac{L}{R} = \frac{L}{h_1} \geq 10 \quad (3.1.2)$$

同时公式(3.1.1)始终也得到满足，那么在径向 r 和轴向 z 上就存在绝热边界条件。绝热条件的实现还通过多层导热和辐射屏蔽来协助完成。

除了测量 \dot{Q} 之外，位置 $r = 0$ 和 $r = r_1$ 之间（或 $r = R$ ）两个位置之间的温度差也需要测量。

在绝热边界条件下，以下平衡关系式是有效的：

$$\dot{Q}_F = C_F \dot{T} = (C_C + C_S) \dot{T} \quad (3.1.3)$$

这就意味着所控制的加热热量 \dot{Q}_F （下标 F 代表整个试样容器全部）只消耗用来加热比热容为 C_C 的试样盒和加热比热容为 C_S 的试样。

如果在试样容器内加载试样和未加载试样时进入试样容器的电加热量分别为 \dot{Q}_F 和 \dot{Q}_E ，那么 $\dot{Q}_\alpha(T)$ 则代表与温度相关的热损和热场变形效应。对于进入试样的热量 \dot{Q}_S ，可以通过以下关系式来进行确定：

$$\begin{aligned} \dot{Q}_F &= (C_C + C_S)\dot{T} + \dot{Q}_\alpha(T) \\ \dot{Q}_E &= C_C\dot{T} + \dot{Q}_\alpha(T) \\ \dot{Q}_F - \dot{Q}_E &= \dot{Q}_S = C_S\dot{T} \end{aligned} \tag{3.1.4}$$

式中， C_C 和 C_S 分别代表试样容器和试样本身的比热容，由此，通过公式(3.1.4)就可以确定出试样的比热容，而 $\dot{Q}_\alpha(T)$ 项则是空载和加载试样两次测量中的补偿项。

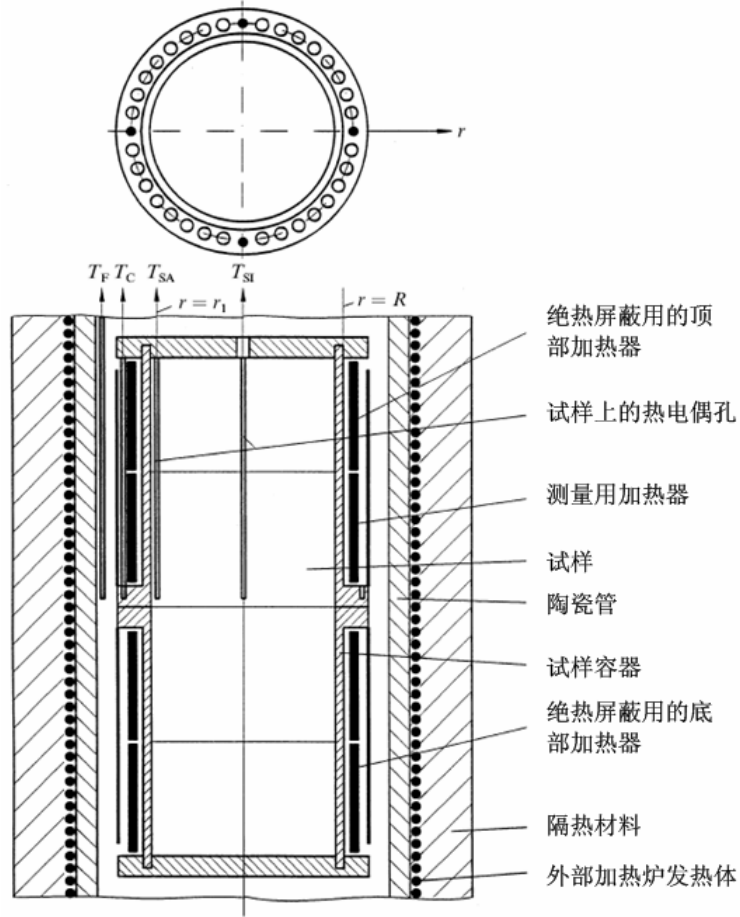


图 3-2 固体试样多参数同时测量内部装置结构示意图

在以上绝热边界条件下，试样上的温度场可以用以下方式进行计算，对于一个无限圆柱型试样，边界值可以描述为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ T(t=0, r) &= 0 \\ \dot{q} &= -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad t > 0 \end{aligned} \tag{3.1.5}$$

这个准稳态方程的解为：

$$T(r, t) = \frac{\dot{q}R}{\lambda} \left[2 \frac{\alpha t}{R^2} + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{1}{4} \right] \tag{3.1.6}$$

式中的 \dot{q} 代表半径为 R 的圆柱表面单位面积上热流密度。通过这个方程，就可以给出两个径向位置上的温度差为：

$$T(r) - T(0) = \dot{q}r^2 / 2\lambda R \tag{3.1.7}$$

通过布置在外部加热炉的内壁中心位置上的热电偶 T_F 来测量升温速度，如图 3-2 所示。

通过这个准稳态方程，可以得到热导率、热扩散率和比热容的相应表达式：

$$\lambda = \frac{\dot{q}r^2}{2R[T(r)-T(0)]}, \quad \alpha = \frac{\dot{T}r^2}{4R[T(r)-T(0)]}, \quad c = \frac{2\dot{q}}{\rho R\dot{T}} \quad (3.1.8)$$

由此可见，公式(3.1.8)与公式(2.1.22)基本完全一致，区别是采用的不同的坐标轴系统。

如果仅仅是确定热扩散率 α 和比热容 c ，就需要测量瞬态温度 T 、温度差 $T(r)-T(0)$ 和电加热所加载的热流密度 \dot{q} 。

3.1.2. 准稳态法高温多参数热物性测试装置结构

Wolfgang Poessnecker 和 Ulrich Gross 研制的测量装置包含了外部加热炉和加热试样的内部加热炉，被测试样可以是固体或粉末形式，如图 3-2 和图 3-3 所示。将被测试样放入金属钼制成的圆筒状试样容器内，并在筒状试样容器的两端用陶瓷片封盖。在试样容器内，通过固定在试样容器侧壁上的三段钼制缠绕电热丝在试样内产生热流密度 \dot{q} 。试样容器上下两端的电热丝对中间部分的电热丝起到护热的作用，即在测量过程中起到绝热作用，避免中间部分电热丝的热量向上下两端扩散。

如图 3-2 和图 3-3 所示，在试样容器的法兰盘上有几个小的热电偶安装孔用来进行温度测量，这样可以在热电偶和试样容器之间形成比较好的热接触。对于图 3-2 所示的固体材料测试情况，需要 2 个热电偶安装孔用来分别安装内部和外部测温热电偶，钻孔的位置在半径 $r=0$ 和 $r=r_1$ 处。对于图 3-3 所示的粉末试样测试情况，外部热电偶温度传感器 (T_{SA}) 布置在试样容器法兰的 $r=R$ 处，内部热电偶温度传感器 (T_{SI}) 则首先放置在一个特制的细管（材质为金属钼）中，然后再将此细管放置在试样容器的中心轴 $r=0$ 处，并固定在端部的陶瓷片上。

试样容器整体放置在外部加热炉的内部，加热炉侧壁内同样盘绕了三组独立的加热丝。根据测量原理，这三组独立加热丝在瞬态温度变化过程中需要独立加热控制，即通过附加的加热控制器，在加热过程中，使得试样容器的外壁温度和外部加热炉的内壁温度始终相等，温差为零。

试样的长度和直径之比大于 10，同样，流向试样容器总的热流速率与流向试样容器中心段的比例也是大于 10。在试样容器的顶部和底部，分别安装了一个 6 层的多层导热隔热系统和一个 8 层多层辐射隔热屏系统。由此完成了在径向方向上的绝热边界条件和轴向方向上的绝热边界条件，这是保障公式(3.1.8)成立的最重要的必要条件。

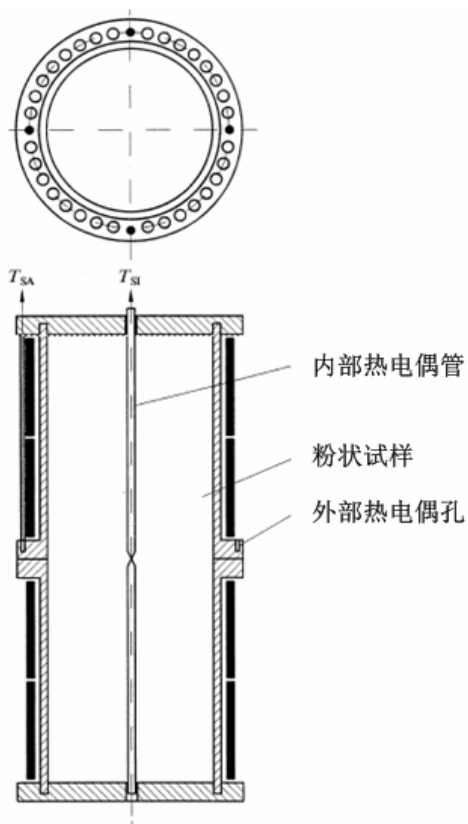


图 3-3 粉末试样测量装置内部装置结构示意图

3.1.3. 测量结果和精度

由于技术上的原因，Wolfgang Poessnecker 和 Ulrich Gross 的研究工作只报道了比热容的测量结果。

比热容测量的准确性完全取决于径向和轴向绝热边界条件的好坏，比热容测试最高温度达到了 500°C 。在这种恒温控制条件下，热流速率 \dot{Q}_F 和 \dot{Q}_E 将会消失，由此可以期望获得很高的比热容测量精度。

图 3-4 为对 1.4301 不锈钢 (X 5 NiCr18.10) 和金属钼 (99.95%纯度) 从 200°C 到 500°C 的 \dot{Q}_F 和 \dot{Q}_E 测量结果，测试过程中加热速度为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。试样的长度为 400mm ，试样直径为 24mm 。通过从 \dot{Q}_F 中减去 \dot{Q}_E 就可以按照公式(3.1.8)计算出相应的比热容，比热容测量结果与文献值的比较，如图 3-5 所示。由于采用的被测 1.4301 不锈钢试样具有准确的成分，比热容测量结果显示了一个相对较大的变化，测量结果粗略的位于文献值的中间区间。与不锈钢测试结果形成对照，如图 3-6 所示，对金属钼的测量结果则与 NBS 标

准参考材料 781 (纯度 99.95% 的金属钼) 提供的数据几乎完全一致, 在 500℃ 时相差 0.1%, 在 200℃ 时相差 0.4%。

3.1.4. 结论

Wolfgang Poessnecker 和 Ulrich Gross 所得出的结论是: 以上测试结果表明通过准稳态法也可以进行很高精度的比热容测量, 而这种精度的测量通常只能通过稳态法获得并需要很漫长的温度平衡时间, 而这种准稳态法在温度区间 200-500℃ 内的比热容测量中仅仅需要 2.5 小时左右。如果在升温试验过程中能同时测量出温度差, 则还可以通过公式(3.1.8)同时计算出热导率和热扩散率。

从 Wolfgang Poessnecker 和 Ulrich Gross 所开展的研究工作可以看出, 这项研究工作带有明显的探索性质, 他们也未发表后续的研究报道。但通过对他们研究工作的分析, 倒是可以得出以下结论:

为了保证测试模型的实现, 整个测量装置采用了多个热屏蔽护热系统, 这使得关键技术热流密度的测量可以采用加热功率来代替, 并需要配套多路温度检测和控制系統, 使得整个测量装置非常复杂, 充分体现了德国人的严肃严谨的特点, 使得整个测量装置明显具有测试模型简单但测量装置复杂的特点, 但这很难得到推广应用, 而且测量精度也不一定高。

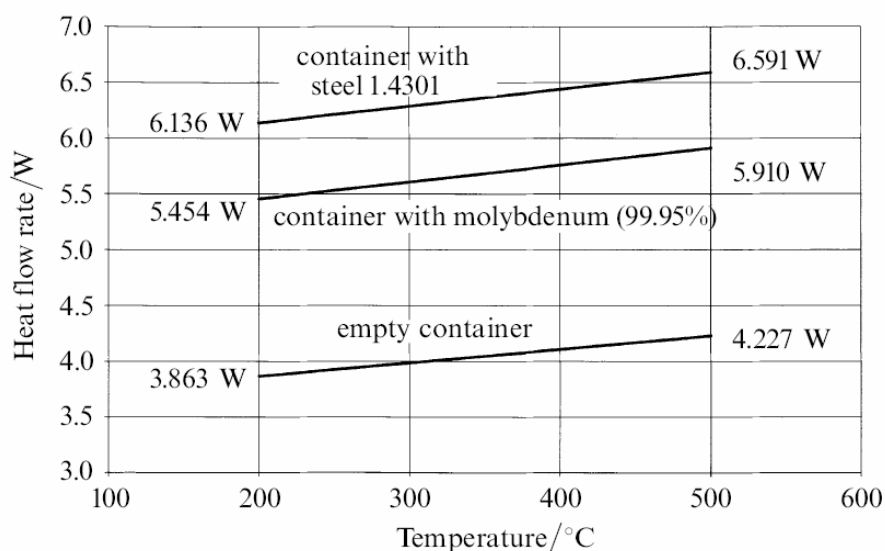


图 3-4 平滑处理后的加载试样和空载试样试样容器不同温度时加热功率

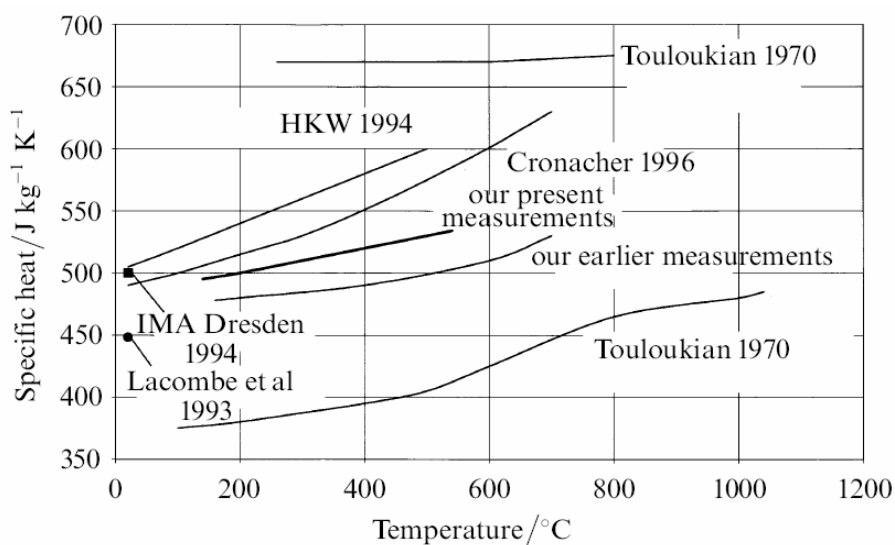


图 3-5 不锈钢 1.4301 比热容 200-500℃ 的测量结果与文献值的比较

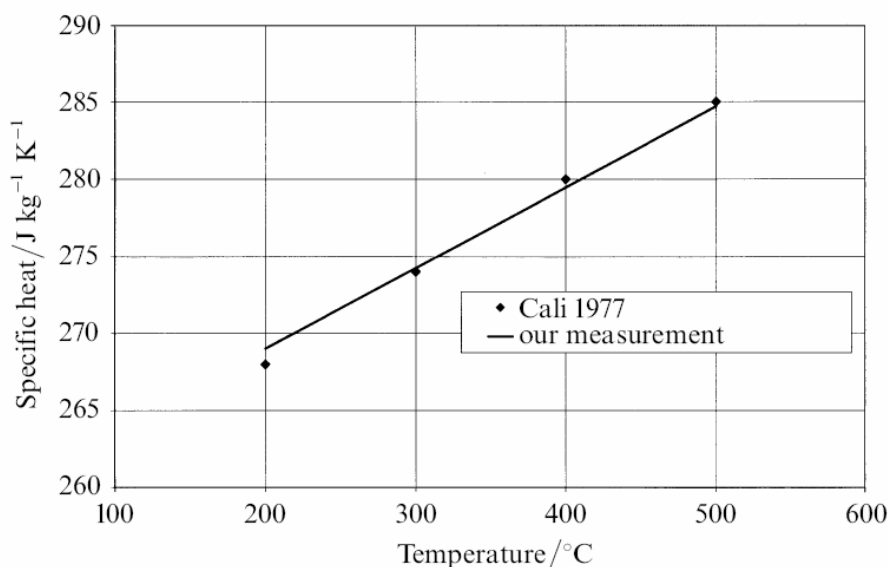


图 3-6 金属钼 (99.95%纯度) 比热容 200-500℃ 的测量结果与 NBS 标准参考材料 781 比较

3.2. 单调加热法测试技术

为了解决准稳态法在工程上实际应用的问题,很多研究工作在准稳态法基本模型的基础上进行了更深入的研究,其中一个相对比较成熟的技术途径就是单调加热法 (Monotonic Heating Method) 准稳态热物性测试技术[3-7]。

所谓单调加热法准稳态测试技术,其测试模型基本上与图 2-1 所示的准稳态测试方法的基本原理完全一致,只是增加了复杂的参数估计数学计算手段,但也为准稳态法测试技术的实际应该开辟了一个途径。下面将简单介绍单调加热法的基本原理,详细的数学计算过程不再详细介绍。

3.2.1. 单调加热准稳态法基本原理

单调加热法所用的理论假设就是准稳态法的假设,即恒定加热速率,试样的物理性能在小的温度区间内不随温度变化,而且试样内部没有热源或热沉。

对于各种形状 (矩形板状、圆片状、柱状和球状) 的被测试样,试样内部中心的温度为 $T(x=0,t)$, $x=0$ 定义为坐标轴的原点。试样内部任意一点的温度可以定义为 $\theta(x,t) = T(x,t) - T(0,t)$, 可以得到关系式:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{f-1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{b_0}{\alpha_0} + \left[(k_b - 2k_a) \theta - k_i \left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right)^2 \right] \quad (3.2.1)$$

由公式(3.2.1)可以推导出热传导公式为 “

$$\text{Div}(\lambda \cdot \text{grad} T) = c \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (3.2.2)$$

公式(3.2.1)和(3.2.2)中, T 表示温度, t 代表时间, α 代表热扩散率, λ 代表热导率, c 代表比热容, ρ 代表密度, f 代表形状因子 (板状试样时 $f=1$, 柱状试样时 $f=2$, 球状或立方体试样 $f=3$)。

另外, $\alpha_0 = \alpha(T_0)$ 、 $b_0 = dT_0 / dt$ 和 $k_i = (1/i_0)(di_0 / dT_0)$ 为温度系数, 其中 $i = \lambda$ 、 α 和 b 。

如果对于圆柱状试样,测量原理模型如图 3-7 所示,对圆柱型试样的外表面按照一个事先确定的恒定升温速率进行加热,在经过一个初始阶段后,试样内部所有点的温度都会以线性形式升温。通过测量等温面的经历时间以及试样中心到表面的距离,可以计算出热扩散率 α :

$$\alpha = \frac{R_2^2}{4 \cdot \Delta T} \frac{dT}{dt} \quad (3.2.3)$$

式中: $R_2 = D_2 / 2$ 为试样的半径; ΔT 为在给定时刻下的试样中心与表面之间的温度差; dT / dt 为加热温度变化速率。

对于板状试样，热扩散率 α 计算公式就跟公式(2.1.21)完全一样。

从公式(3.2.3)可以看出，热扩散率的测量是绝对的，它只取决于距离和时间测量，并以热扩散率的量纲形式 $[\alpha] = m^2 \cdot s^{-1}$ 进行描述。

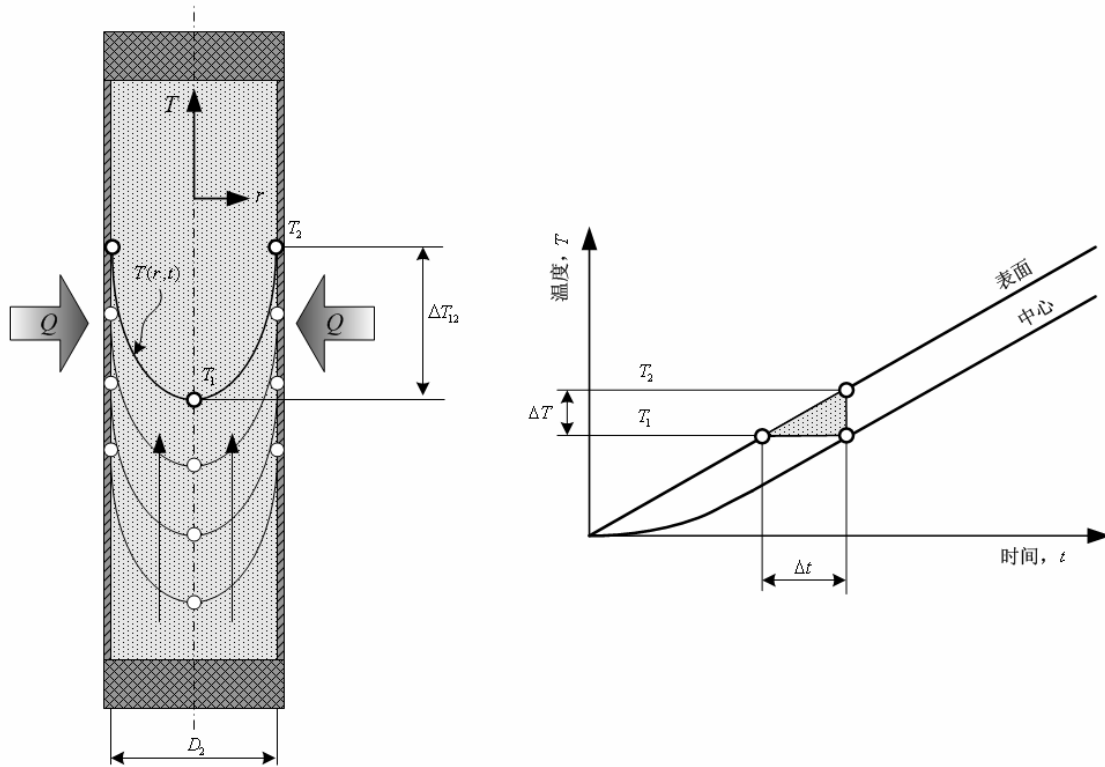


图 3-7 单调加热技术中的试样安装形式和温度分布

为了确定其它物性参数如热导率和比热容，就必须测量传热能量。如果知道试样表面的热流 q ，圆柱状试样的体积热容（密度 \times 热容， ρc ）就可以表达为：

$$(\rho c) = \frac{2q}{mR_2} = \frac{Q}{R_2^2 \pi L m} \quad (3.2.4)$$

在公式(3.2.4)中， Q 为流经高度为 L 试样外表面的热流密度。获得体积热容后，热导率就可以通过众所周知的热扩散率定义公式获得： $k = \alpha \cdot (\rho c)$ 。

同样，对于板状试样，同样可以得到与公式(2.1.22)相同的体积容计算公式。

通过以上单调加热技术基本原理可以看出，单调加热技术还是没有完全脱离准稳态法的基本测试原理，只能测量出试样的热扩散率。为了得到试样的热导率，还需要对热流密度进行测量，或者已知试样的比热容。

为了解决热流密度测量问题，很多研究工作者采用单调加热技术过程中，采用了参数估计的数值计算方法，即通过得到试样升温曲线，通过参数估计的方法计算出试样的体积热容，最终得到热导率。

3.2.2. 单调加热技术的实际应用

采用单调加热法搭建的试验装置结构和实物照片如图 3-8 所示。整个测量装置放置在一个真空密封容器内。这样可以使得被测试样处于各种大气压力环境下，由此来研究气体分子对颗粒材料、纤维材料和多孔材料“表观”或“等效”热导率的影响和作用。

试样的外部直径为 100mm (4 英寸)、长度为 600mm (24 英寸)。如果试样不能完全满足长度的要求可以允许有一个的长度偏差。采用经典的三段电加热装置对试样进行加热，中心区域的温度测量和控制采用附着在试样内表面的热电偶进行，两侧加热单元的控制采用热电偶差分信号以保证两侧温度始终与中心区域温度一致。

通过热电偶和数据采集器记录下整个温度变化过程。测量装置中采用了两套独立的热电偶系统分别用

于自动温控系统和温度测量回路，为避免这两路之间的相互干扰，还采取了相应的电隔离措施。加热装置由独立的程控装置控制按照需要的升温速率进行加热，升温速率的选择取决于精度要求（必须在试样内部制造出一个可测量的温度差）以及加热装置的热容。当用 100mm 直径的试样容器测试颗粒状碳材料时，加热速率在 $2\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内可以保证在几个小时或一天内完成 $100\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内整个过程的测试。

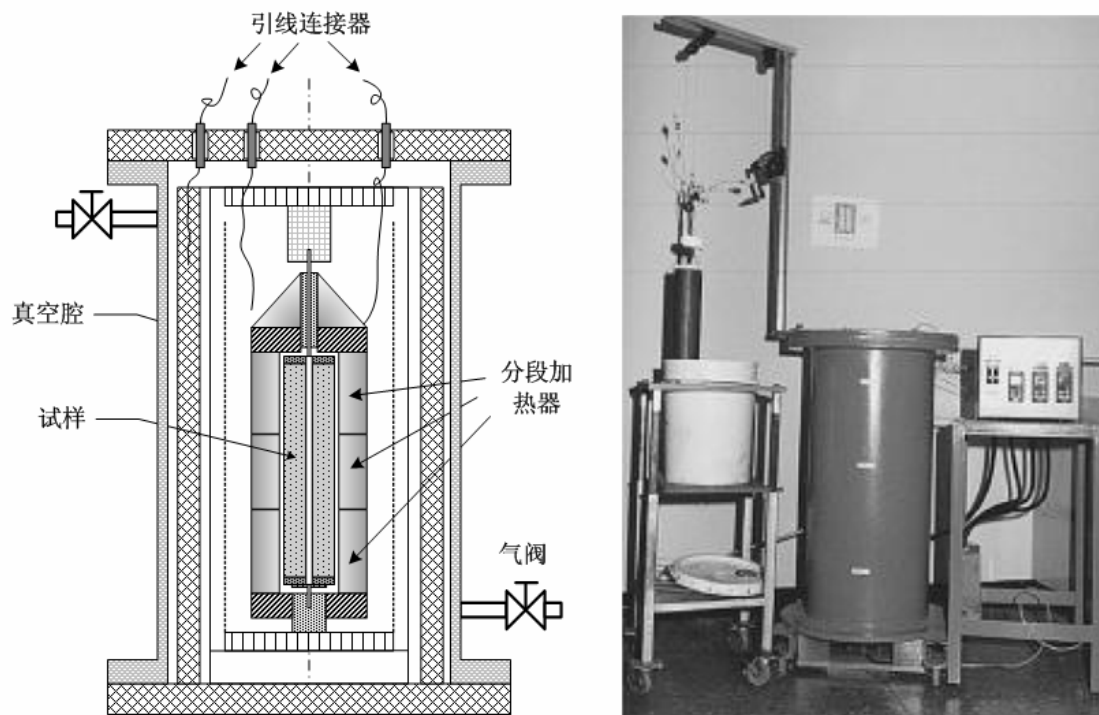


图 3-8 试验装置的结构和照片

在研制的单调加热法测量装置上，对铝行业中焙烧电极中应用的典型颗粒状碳材料进行了等效热导率测试，测试结果如图 3-9 所示。

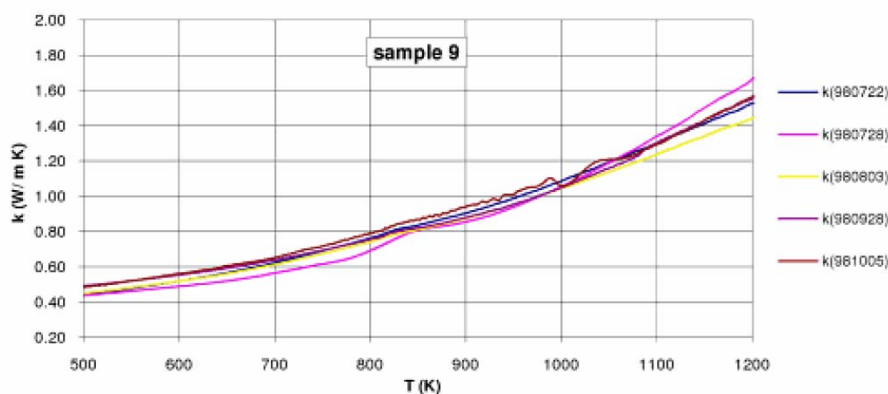


图 3-9 颗粒状碳材料试样等效（表观）热导率重复性测试结果

采用数学模型对测试结果进行了分析，分析结果表明等效热导率随温度变化所产生的三倍的增大主要是由于高温段热辐射效应的影响。通过逐个分析真空、氮气、空气和氩气环境下同样类型碳材料的测试结果来了解材料中内部气体的影响和作用。这种分析可以帮助进一步发展等效热导率模型以用于更广泛的颗粒状碳材料。这种方法还可以推广应用到其他非均质材料中，如耐火材料、冷冻电解质和陶瓷隔热材料等。

以下为一套典型的单调加热法板状试样高温热扩散率测量装置，测试温度范围为 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，气氛为大气环境。图 3-10 为这套测试系统的全景照片，图 3-11 是测量装置提起后放置试样或取出试样时的状态，被测试样是直立形式，这说明这套测试系统的加热方式是烘箱式加热，加热丝在四周侧面和顶面，加热炉为提升式结构。图 3-12 为被测试样双平板形式，三只测温热电偶分别安装在试样自身的中间和两块试样的接触面上。图 3-13 为单平板被测试样的安装方式，三只热电偶以试样中心面为对称形式安装。



图 3-10 单调加热法高温热扩散率测量装置



图 3-11 单调加热法高温热扩散率测量装置加热炉升起状态

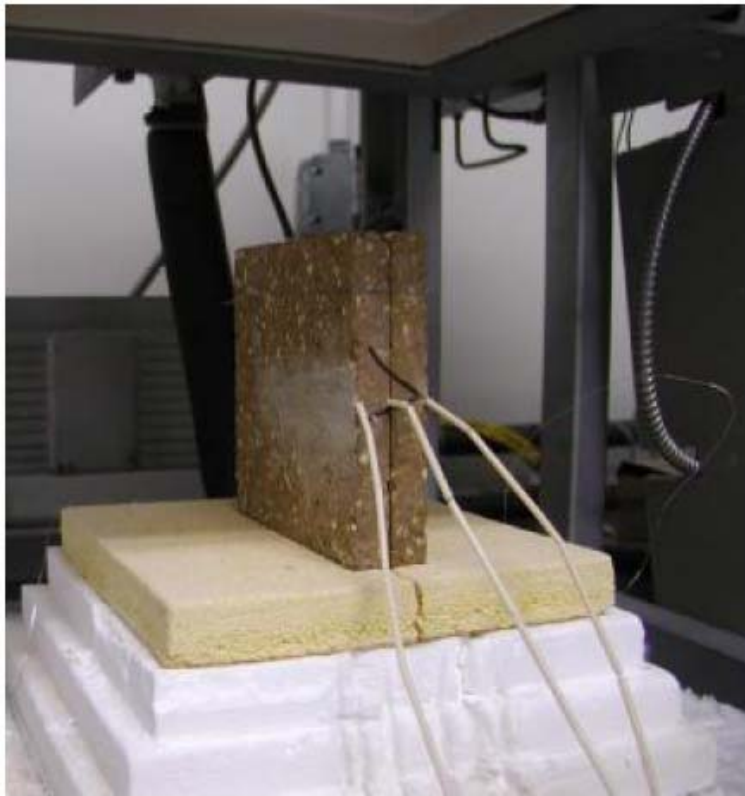


图 3-12 双平板形式的被测试样和测温热电偶安装形式

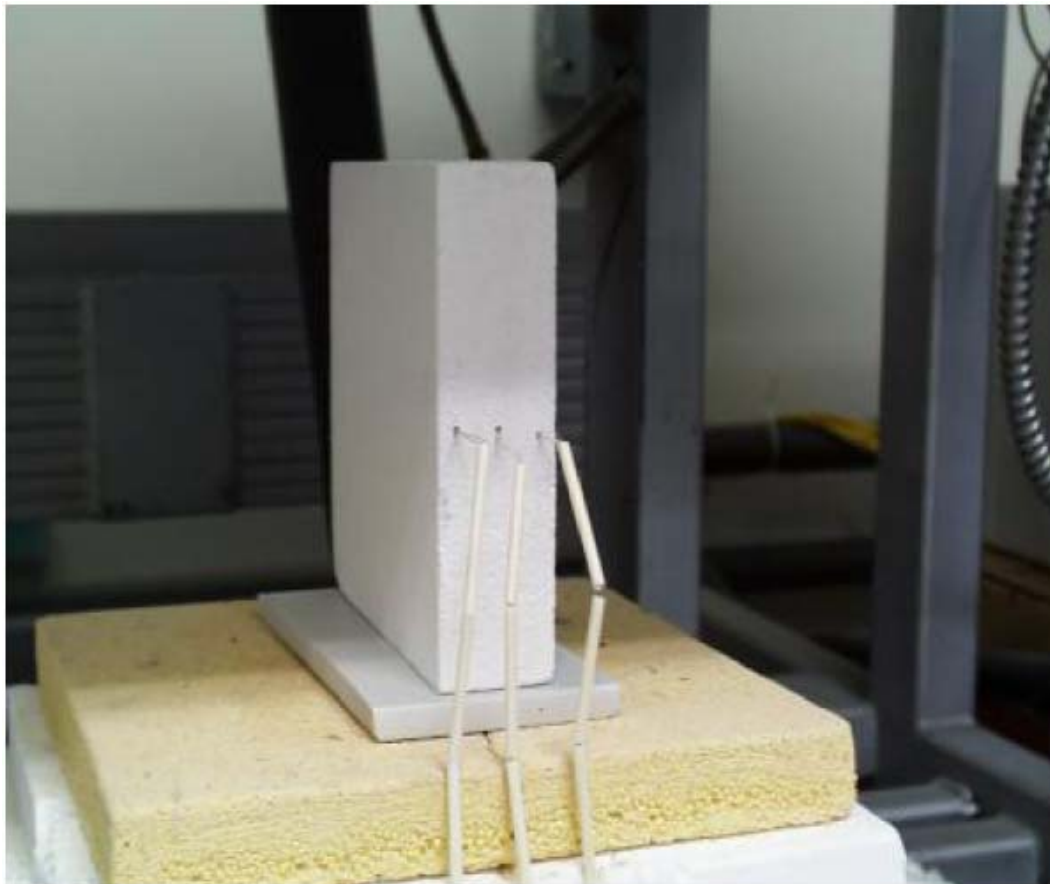


图 3-13 单平板被测试样和测温热电偶安装形式

图 3-14 为采用此装置的热导率测量结果，并与热线法热导率测量结果进行了比对。

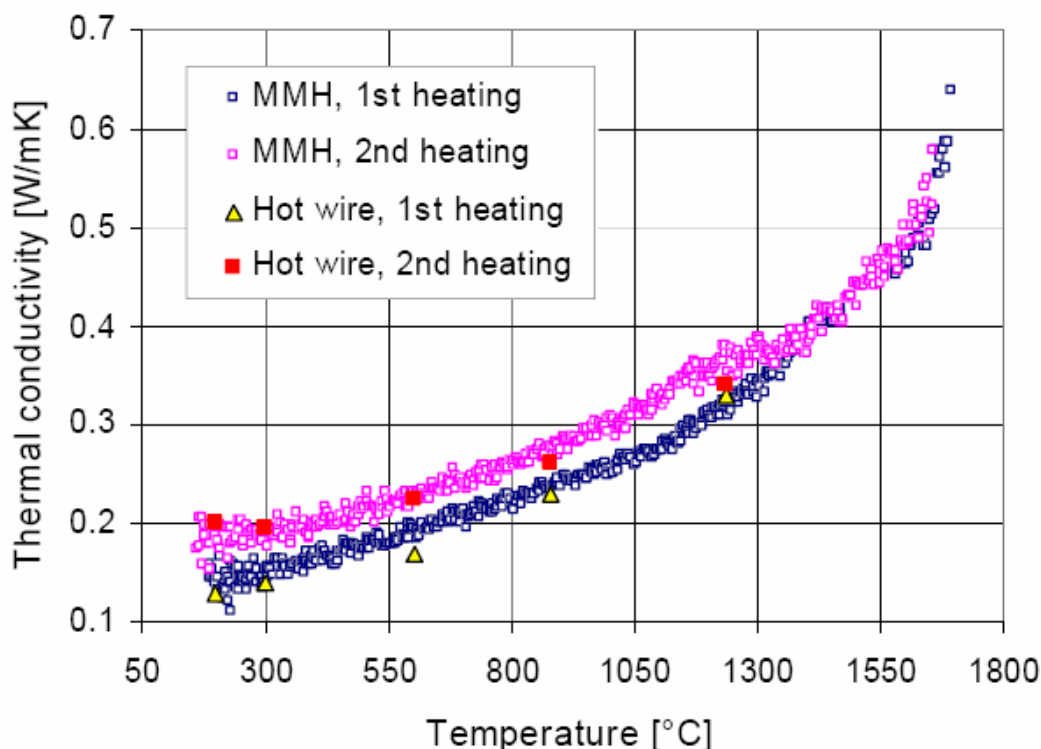


图 3-14 单调加热法和热线法测量结果对比

从图 3-14 中可以看出，单调加热法两次测量结果重复性很好。另外，热线法的测试温度一般可以达到 1250℃，而单调加热法测试温度可以达到 1750℃。同时，在热线法测试过程中，一个温度点的热导率测试需要三天，5 个温度点的连续测量大约需要 10 天，而单调加热法测试则只需要约 2 个小时，而且还是多点（约 300 个点）连续测量，可以获得一个很完整的热导率随温度的变化曲线。

3.2.3. 结论

从以上单调加热技术的描述中可以看到，单调加热法作为一种典型的准稳态法，基本上将准稳态法的优势充分的做了体现，如测试温度可以很高，测试周期短，这也是准稳态法得到发展的重要前提。

但从单调加热法中也能明显的看出致命的缺点，就是测量误差大。如测温热电偶在试样中的安装和布置，就存在很大位置确定精度，而热电偶位置的误差，在高温下会带来严重的误差。

同时，单调加热法测试技术，还是只得出了被测试样的热扩散率，如果要得到试样的热导率，要么知道试样比热容随温度的变化关系，要么就需要通过复杂的参数估计的数值运算，而参数估计这种复杂的计算方法根本就不可能作为一个标准测试方法中的手段得到普遍使用。

4. 准稳态法热物性测试技术的改进和工程应用阶段

从以上准稳态法测试技术的发展可以看出，准稳态测试技术中的关键技术是热流密度的测量，无论采用任何技术方法都规避不了这项关键技术，只有真正解决了热流密度的测量问题，准稳态法才可能在更高温度和更实际的工程应用中推广。

热流密度的测量有很多种方法，如热流计法和量热计法。美国 NIST 的 Bentz 等人[8]提出了一种采用插板式量热计来测量热流的新型的准稳态热物性测试方法，并开展了大量的研究工作和测试试验。在 Bentza 等人的工作基础上，美国 ASTM 标准局首次专门为准稳态法热物性测试技术制订了相应的标准试验规范 ASTM E2584 [9]。由此，准稳态法这才真正的进入了实际工程应用。

以下将详细介绍 ASTM E2584 的理论模型和测试公式的整个推导过程，并介绍在此基础所进行的一些改进，将目前准稳态法热物性测试技术的整个理论体现展现出来。介绍内容分两个部分，一部分是量热计式准稳态法测试技术的基本理论，另一部分为改进的量热计式准稳态法测试技术理论。

4.1. 量热计式准稳态法热物性测试基本模型及理论推导

准稳态法可以具有多种测试模型形式，常用是棒状结构和矩形板状结构两种。针对这两种结构的测试模型，分别推导出柱坐标和直角坐标下的计算公式。

4.1.1. 棒状结构测试模型柱坐标下的理论推导

在准稳态法（嵌入式量热计法）热物性参数测试中，对于一个圆柱状嵌入式量热计，其基本几何模型如图 4-1 所示，其中包含一个外径为 $2b$ 的中空圆柱体状（环形）被测试样，中空圆柱形试样内包裹着一个外径为 $2a$ 的圆柱状（棒状）嵌入式金属量热计。在量热计的上下两端采用绝热手段使得热流只能在径向方向上流动。

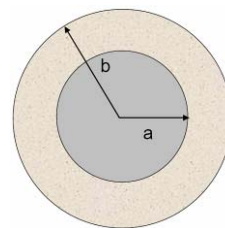


图 4-1 准稳态法圆柱状试样热导率测试模型

以下推导的目的是假设在准稳态条件下热流流经圆柱形金属棒过程中，推导出被测试样等效热导率的数学表达式。

假设各个物理参数变量都是常数变量，都不随时间和温度变化（即在一个小的时间周期或一个小的温度变化范围内）。那么被测试样的温度 T 满足：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{k_s} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.1.1)$$

其中： r 表示径向距离（m）； t 表示时间（s）； $k_s = \lambda_s / C_s$ 表示试样的热扩散率（ m^2/s ）； λ_s 表示试样的热导率（ $Wm^{-1}K^{-1}$ ）； $C_s = \rho_s C_p^s$ 表示试样的体积热容（ $Jm^{-3}K^{-1}$ ）； ρ_s 表示试样密度（ $kg \cdot m^{-3}$ ）。 $C_c = \rho_c C_p^c$ 表示量热计的体积热容（ $Jm^{-3}K^{-1}$ ）； ρ_c 表示量热计密度（ $kg \cdot m^{-3}$ ）。

在这个几何模型中，圆柱状量热计的“热容量” H_c （单位 $Jm^{-1}K^{-1}$ ）是：

$$H_c = \pi a^2 C_c \quad (4.1.2)$$

单位长度上从试样流入量热计的热流 q （单位 W/m ）是：

$$q = -2\pi a \lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} \quad (4.1.3)$$

被量热计吸收的热量用单位 W/m 来表达，可以描述为：

$$q = H_c \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=a} \quad (4.1.4)$$

那么在试样和量热计接触界面上的边界条件就是：

$$2\pi a \lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} + H_c \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=a} = 0 \quad (4.1.5)$$

如果 F_f 代表被测试样外表面恒定不变的温度变化速度（正向或反向），用 K/s 表示，那么试样外表面的温度可以表达为：

$$T(b, t) = F_f t \quad (4.1.6)$$

试样内部的温度变化如果假设为：

$$T(r, t) = A + B \ln\left(\frac{r}{a}\right) + F_f \left(t + \frac{r^2}{4k_s}\right) + \text{transient_terms} \quad (4.1.7)$$

如果时间足够长非稳态项可以忽略不计，而公式(4.1.7)又必须满足公式(4.1.5)和(4.1.6)，那么在 A 和 B 的选择过程中，公式(4.1.5)和(4.1.6)在以下情形下会得到满足。

当 $r = b$ 时：

$$T(b,t) = A + B \ln\left(\frac{b}{a}\right) + F_f \left(t + \frac{b^2}{4k_s}\right) = F_f t, \quad \text{可得: } A = -B \ln\left(\frac{b}{a}\right) - \frac{F_f b^2}{4k_s} \quad (4.1.8)$$

将公式(4.1.8)带入公式(4.1.7)并去掉非稳态项, 可得:

$$T(r,t) = F_f t + B \ln\left(\frac{r}{b}\right) - \frac{F_f (b^2 - r^2)}{4k_s} \quad (4.1.9)$$

对公式(4.1.9)求导可得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{B}{r} + \frac{F_f r}{2k_s}; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} = \frac{B}{a} + \frac{F_f a}{2k_s} \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= F_f \quad (\text{at all } r) \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

将公式(4.1.10)带入公式(4.1.5)中, 得: $2\pi a \lambda_s \left(\frac{B}{a} + \frac{F_f a}{2k_s}\right) + F_f H_c = 0$; 由此可以得到:

$$\begin{aligned} 2\pi a \lambda_s \left(\frac{B}{a} + \frac{F_f a}{2k_s}\right) + F_f H_c = 0 &\Rightarrow 2\pi \lambda_s B + \frac{\pi a^2 F_f \lambda_s}{k_s} + F_f H_c = 0 \\ B = -\frac{\pi a^2 F_f \lambda_s}{2\pi \lambda_s k_s} - \frac{F_f H_c}{2\pi \lambda_s} &\Rightarrow B = -\frac{F_f}{2} \left(\frac{a^2}{k_s} + \frac{H_c}{\pi \lambda_s}\right) \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

最后, 将公式(4.1.11)带入公式(4.1.9)得到:

$$T(r,t) = F_f t - \frac{F_f}{2} \left(\frac{a^2}{k_s} + \frac{H_c}{\pi \lambda_s}\right) \ln\left(\frac{r}{b}\right) - \frac{F_f (b^2 - r^2)}{4k_s} \quad (4.1.12)$$

在公式(4.1.12)将热扩散率 k 用 λ/C 来代替, 得:

$$\begin{aligned} T(r,t) &= F_f t - \frac{F_f}{2} \left(\frac{a^2 C_s}{\lambda_s} + \frac{H_c}{\pi \lambda_s}\right) \ln\left(\frac{r}{b}\right) - \frac{F_f (b^2 - r^2) C_s}{4\lambda_s} \\ T(r,t) &= F_f \left\{ t - \frac{1}{4\pi \lambda_s} \left[(2\pi a^2 C_s + 2H_c) \ln\left(\frac{r}{b}\right) + \pi (b^2 - r^2) C_s \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

被测试样内外两表面的温度差 ΔT 可以表达为:

$$\begin{aligned} T(b,t) &= F_f \left\{ t - \frac{1}{4\pi \lambda_s} \left[(2\pi a^2 C_s + 2H_c) \ln\left(\frac{b}{b}\right) + \pi (b^2 - b^2) C_s \right] \right\} = F_f t \\ T(a,t) &= F_f \left\{ t - \frac{1}{4\pi \lambda_s} \left[(2\pi a^2 C_s + 2H_c) \ln\left(\frac{r}{b}\right) + \pi (b^2 - r^2) C_s \right] \right\} \\ &= F_f \left\{ t - \frac{1}{4\pi \lambda_s} \left[(2\pi a^2 C_s + 2H_c) \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \pi (b^2 - a^2) C_s \right] \right\} \\ \Delta T &= T(b,t) - T(a,t) = \frac{F_f}{4\pi \lambda_s} \left[(2\pi a^2 C_s + 2H_c) \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \pi (b^2 - a^2) C_s \right] \end{aligned} \quad (4.1.14)$$

将包含 C_s 的项合并后, 得:

$$\Delta T = \frac{F_f}{4\pi \lambda_s} \left\{ 2H_c \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \left[\pi (b^2 - a^2) + 2\pi a^2 \ln\left(\frac{a}{b}\right) \right] C_s \right\} \quad (4.1.15)$$

移动 k_s 和 ΔT 得到最终表达式结果为:

$$\lambda_s = \frac{F_f}{4\pi \Delta T} \left\{ 2H_c \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \left[\pi (b^2 - a^2) + 2\pi a^2 \ln\left(\frac{a}{b}\right) \right] C_s \right\} \quad (4.1.16)$$

将 H_c 和 C_c 用密度和比热容来代替, 得:

$$\lambda_s = \frac{F}{4\pi\Delta T} \left\{ 2\pi a^2 \rho_c C_p^c \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \left[\pi(b^2 - a^2) + 2\pi a^2 \ln\left(\frac{a}{b}\right) \right] \rho_s C_p^s \right\} \quad (4.1.17)$$

其中 C_p 代表比热容，单位： $J/(kg \cdot K)$ 。

如果量热计质量 M_c 、试样质量 M_s 和棒状量热计的长度 h 已知，那么可得到试样的热导率为：

$$\lambda_s = \frac{F_f}{4\pi\Delta T} \left\{ 2\frac{M_c}{h} C_p^c \ln\left(\frac{a}{b}\right) + \left[1 + 2\frac{a^2}{(b^2 - a^2)} \ln\left(\frac{a}{b}\right) \right] \frac{M_s}{h} C_p^s \right\} \quad (4.1.18)$$

4.1.2. 矩形结构测试模型直角坐标下的理论推导

在准稳态法（嵌入式量热计法）等效热导率测试中，对于一个矩形板状嵌入式量热计，其基本几何模型如图 4-2 所示，其中包含一对厚度为 l 被测试样，采用三明治形式两块试样板把量热计夹在中间。由于在整个测试过程中，热流同时从两个试样的外部流进，或热量由量热计同时向两个试样方向流动，因此在量热计的中心面是绝热状态，测试模型是对称结构，在分析过程中只需要考虑一个试样和半个量热计。测试模型中，还假定在量热计的四周采用绝热手段使得热流只能在量热计厚度方向上流动。

以下推导的目的是假设在准稳态条件下热流经矩形金属板过程中，推导出被测试样等效热导率的数学表达式。

假设各个物理参数变量都是常数变量，都不随时间和温度变化（即在一个小的时间周期或一个小的温度变化范围内）。那么被测试样的温度 T 满足：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{k_s} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.1.19)$$

其中： z 表示距离 (m)； t 表示时间 (s)； $k_s = \lambda_s / C_s$ 表示试样的热扩散率 (m^2/s)； λ_s 表示试样的热导率 ($Wm^{-1}K^{-1}$)； $C_s = \rho_s C_p^s$ 表示试样的体积热容 ($J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$)； ρ_s 表示试样密度 ($kg \cdot m^{-3}$)。 $C_c = \rho_c C_p^c$ 表示量热计的体积热容 ($J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$)； ρ_c 表示量热计密度 ($kg \cdot m^{-3}$)。同时假设量热计具有足够大的热导率使得在整个温度变化过程中量热计整体温度总是均匀一致。

在这个几何模型中，面积为 A 的矩形板状量热计的“热容量” H_c (单位 $J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) 是：

$$2H_c = M_c C_p^c / A \quad (4.1.20)$$

式中的 2，主要用来表示只需分析一半量热计； M_c 表示量热计的质量

如果 F_f 代表被测试样外表面恒定不变的温度变化速度（正向或反向），用 K/s 表示，那么试样外表面的温度可以表达为：

$$T(0, t) = F_f t \quad (4.1.21)$$

单位面积上从试样流进量热计的热流 q (单位 W/m^2) 是：

$$q = -\lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} \quad (4.1.22)$$

被量热计吸收的热量用单位 W/m^2 来表达，可以描述为：

$$q = H_c \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z=l} \quad (4.1.23)$$

由于试样流进量热计的热量等于量热计吸收的热量，那么在试样和量热计接触界面上的边界条件就是：

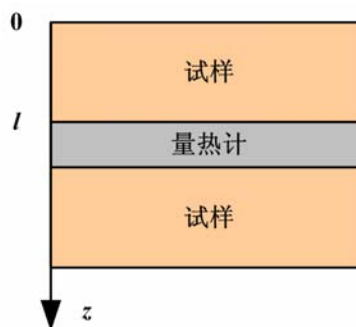


图 4-2 量热计法准稳态测试矩形形状测试模型

$$\lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} + H_c \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.1.24)$$

试样内部的温度变化如果假设为：

$$T(z,t) = F_f \left[t - \frac{(H_c + lC_s)z}{\lambda_s} + \frac{C_s z^2}{2\lambda_s} \right] + \text{非稳态项} \quad (4.1.25)$$

如果时间足够长非稳态项可以忽略不计，由此可得：

当 $z=l$ 时：

$$T(l,t) = F_f \left[t - \frac{(H_c + lC_s)l}{\lambda_s} + \frac{C_s l^2}{2\lambda_s} \right] = F_f \left[t - \frac{2H_c l}{2\lambda_s} - \frac{2l^2 C_s}{2\lambda_s} + \frac{l^2 C_s}{2\lambda_s} \right] = F_f \left(t - \frac{2H_c l + l^2 C_s}{2\lambda_s} \right) \quad (4.1.26)$$

有公式(4.1.21)和(4.1.26)，试样两侧的温度差为：

$$\Delta T = T(0,t) - T(l,t) = \frac{F_f l}{\lambda_s} \left(H_c + \frac{lC_s}{2} \right) \quad (4.1.27)$$

由此，试样的热导率可以表达为：

$$\lambda_s = \frac{F_f l [H_c + (lC_s/2)]}{\Delta T} \quad (4.1.28)$$

根据公式(4.1.20)， $H_c = \rho_c C_p^c / (2A)$ 。如果量热计的质量 M_c 和试样的质量 M_s 已知，那么热导率计算公式可以重新表达为：

$$\begin{aligned} \lambda_s &= \frac{F_f l_s [H_c + (lC_s/2)]}{\Delta T} = \frac{F_f l_s [M_c C_p^c / (2A) + (l_s \rho_s C_p^s / 2)]}{\Delta T} \\ &= \frac{F_f l_s (M_c C_p^c + M_s C_p^s)}{2A \Delta T} = \frac{F_f l_s [l_c \rho_c C_p^c + l_s \rho_s C_p^s]}{2 \Delta T} \end{aligned} \quad (4.1.29)$$

其中： l 表示被测试样的厚度，单位 m ； A 表示被测试样的面积，单位 m^2 。

通过以上两种试样类型的计算，对于任意一种测量模型，如果已知金属量热计和被测试样的尺寸、质量和热容随温度变化情况，通过测量被测试样两个端面的温差和量热计的温度变化速度 (F)，由公式(4.1.18)和(4.1.29)就可以计算出被测试样随平均温度变化的等效热导率。

4.2. 量热计式准稳态法热物性测试理论的改进

4.2.1. 准稳态量热计法测试模型改进

根据上述矩形结构测试模型的准稳态法基本原理，在准稳态法测试中，被测试样的有效热导率可以写成与公式(4.1.29)等同的公式：

$$\lambda = \frac{\partial T_c}{\partial t} \times l \times \frac{M_c C_p^c + M_s C_p^s}{2A \Delta T} \quad (4.2.1)$$

其中： $\partial T_c / \partial t$ 为量热计的温度变化速度； M_c 和 C_p^c 为量热计的质量和比热容； M_s 和 C_p^s 为其中一个试样的质量和比热容； A 为试样的面积； ΔT 为试样两个表面之间的温差。在计算有效热导率时，试样在所有测试温度范围内的比热容 C_p^s 必须要已知。

在使用公式(4.1.29)进行实际测试过程中，量热计在某一温度点时的温度变化速度 $F_f(t)$ 一般用 $\Delta T_c(t) / \Delta t$ 来表示，这显然认为量热计温度随时间的变化 $T_c(t)$ 近似为一个二次多项式，量热计的温度变化速度就相当于对这个二次多项式进行求导。

为了更加准确的描述试样内的温度变化，对于试样温度随时间的变化可以用三次多项式来描述，以替代采用二次多项式来近似表达试样内 ($0 < z < l$) 的一维温度分布 $T(z,t)$ ，即：

$$T_s(z,t) \cong T_c(t) + a(t)z + b(t)z^2 + c(t)z^3 \quad (4.2.2)$$

上式中的三个未知参量 $a(t)$ 、 $b(t)$ 和 $c(t)$ 可以通过以下三个方程获得：热导率偏微分方程以及试样两

个表面的边界条件方程，即：

$$\text{偏微分方程:} \quad \lambda_s \times \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = C_p^s \rho_s \times \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (4.2.3)$$

$$\text{边界条件在 } z=0: \quad \frac{C_p^c \rho_c l_c}{2} \frac{\partial T_c}{\partial t} = \lambda_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4.2.4)$$

$$\text{边界条件在 } z=l: \quad T_s(0,t) = F_f t \quad (4.2.5)$$

对微分方程(4.2.2)求 z 的导数，得 $\partial T_s / \partial z_{z=0} = a(t)$ ，把此结果代入方程(4.2.4)中，得到有关 $a(t)$ 的方程，即：

$$a(t) = \frac{C_p^c \rho_c l_c}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t}$$

对微分方程(4.2.2)求 z 的导数（两次），得 $\partial^2 T_s / \partial z^2_{z=0} = 2b(t)$ ；对微分方程(4.2.2)求 t 的导数（一次），得 $\partial T_s(z,t) / \partial t_{z=0} = \partial T_c / \partial t$ ，把此结果代入方程(4.2.3)中（ $z=0$ ），得到有关 $b(t)$ 的方程：

$$\lambda_s \times 2b(t) = C_p^s \rho_s \times \frac{\partial T_c}{\partial t}; \quad b(t) = \frac{C_p^s \rho_s}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t}$$

对微分方程(4.2.2)求 z 的导数（两次），得 $\partial^2 T / \partial z^2_{z=l} = 2b(t) + 6l \times c(t)$ ；对方程(4.2.5)求 t 的导数（一次），得 $\partial T_s(z,t) / \partial t_{z=l} = F_f$ ，把此结果代入方程(4.2.3)中（ $z=l$ ），得到有关 $c(t)$ 的方程，即：

$$\begin{aligned} \lambda_s \times (2b(t) + 6l \times c(t)) &= C_p^s \rho_s \times F_f \quad \lambda_s \times \left(2 \times \frac{C_p^s \rho_s}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t} + 6l \times c(t) \right) = C_p^s \rho_s \times F_f \\ c(t) &= \frac{C_p^s \rho_s F_f - 2\lambda_s \times \frac{C_p^s \rho_s}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t}}{6l\lambda_s} = \frac{F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t}}{6\lambda_s l_s} \times C_p^s \rho_s \end{aligned}$$

量热计温度随时间的变化 $T_c(t)$ 用一温度传感器进行采集，把 $a(t)$ 、 $b(t)$ 和 $c(t)$ 代入方程(4.2.2)中，并用 $z=l$ 来进行评价将会得到一个更加准确的有效热导率表达式，即：

$$\begin{aligned} T_s(z,t) &\cong T_c(t) + \frac{C_p^c \rho_c l_c}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t} \times l_s + \frac{C_p^s \rho_s}{2\lambda_s} \frac{\partial T_c}{\partial t} \times l_s^2 + \frac{F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t}}{6\lambda_s l_s} \times C_p^s \rho_s \times l_s^3 \\ &= T_c(t) + \frac{(C_p^c \rho_c l_c + C_p^s \rho_s l_s)}{2\lambda_s} \times l_s \times \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{C_p^s \rho_s l_s}{2\lambda_s} \times \left(\frac{F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t}}{3} \right) \times l_s \\ &= T_c(t) + \frac{l_s}{2\lambda_s} \left[(C_p^c \rho_c l_c + C_p^s \rho_s l_s) \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{C_p^s \rho_s l_s}{3} \times \left(F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t} \right) \right] \quad (4.2.6) \\ \Delta T &= \frac{(C_p^c \rho_c l_c + C_p^s \rho_s l_s)}{2\lambda_s} \times l_s \times \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{C_p^s \rho_s l_s}{2\lambda_s} \times \left(\frac{F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t}}{3} \right) \times l_s \\ \lambda_s &= \frac{l_s}{2} \frac{\left[(C_p^c \rho_c l_c + C_p^s \rho_s l_s) \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{C_p^s \rho_s l_s}{3} \left(F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t} \right) \right]}{(F_f t - T_c)} \\ \lambda &= \frac{l_s}{2} \frac{\left[(C_p^c \rho_c l_c + C_p^s \rho_s l_s) \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{C_p^s \rho_s l_s}{3} \left(F_f - \frac{\partial T_c}{\partial t} \right) \right]}{(F_f t - T_c)} \quad (4.2.7) \end{aligned}$$

从上式中可以看出，第一项是方程(4.2.1)中旧的有效热导率表达项，在前期的热传导过程中解析精度较差。加上新的修正后会改善量热计法的精度，特别是在时间段的初期量热计温度变化速度 $\partial T_c / \partial t$ 与 F 相

比较小时,精度的改善将更加明显。这是因为修正过程中更加准确的考虑到了试样热吸收的影响。方程(4.2.7)和方程(4.2.1)都包含了试样材料在整个测量温度范围内的比热容 $C_p^s \rho_s$, 因此在计算有效热导率时要预先知道试样的比热容。

4.2.2. 体积热容的获得

被测试样的体积热容 $C_p^s \rho_s$ 可以采用相同的量热计法试验装置获得, 具体方法是恒定外部温度的同时记录量热计的温度变化 $T_c(t)$ 。对于这个热问题可以通过一个精确的解析分析解决, 即对于相同的热传导偏微分方程(4.2.3)和相同的 $z=l$ 时, 在边界传热方程(4.2.4)条件下, 但对于 $z=0$ 时, 边界条件方程将会变为:

$$\text{边界条件: 在 } z=0: \quad T(0,t) = \text{常数} \quad (4.2.8)$$

那么这个偏微分方程的一般解为:

$$T_s(z,t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \cos \beta_m z + B_m \sin \beta_m z) \times \exp(-k_s \beta_m^2 t) \quad (4.2.9)$$

式中: A_m 和 B_m 是由初试条件 $t=0$ 时试样内部温度 $T(z,t)$ (这项也不需要已知) 确定的系数 (它们并不需要计算); k_s 是试样的热扩散率; β_m 是特征值, 即超越方程的根, 超越方程为:

$$(\beta_m l) \times \tan(\beta_m l) / 2 = C_p^s \rho_s l_s / (C_p^c \rho_c l_c) \quad (4.2.10)$$

当系统达到所谓的“严格规范 (即方程(4.2.9)中的所有其它短时项已经消失: 准稳态)”后, 指数弛豫向最终热平衡变化, 方程中用到的第一个 (例如最慢的) 弛豫时间可以用内部和外部温度随温度变化的对数图 (这将是一条直线) 来计算获得。此直线的倒数就等于弛豫时间 τ :

$$\tau = 1 / (k_s \beta_1^2); \quad \beta_1 = 1 / \sqrt{k_s \tau}$$

对于方程(4.2.7)中的热导率用 $C_p^c \rho_c$ 除, 可以排除掉比热容和厚度的比率 $C_p^s \rho_s l_s / (C_p^c \rho_c l_c)$, 并且用无量纲热相似参数 $\gamma = \beta_1 l = l / \sqrt{k_s \tau} = Fo^{-1/2}$ (Fo 是傅立叶数 $k_s \tau / l^2$) 可以获得此单个未知量 γ 的另外一个可解的超越方程:

$$f(\gamma) = \frac{Ft - T_c}{(dT_c/dt)\tau} - \gamma^2 \left[\frac{F}{6(dT_c/dt)} + \frac{1}{\gamma \tan(\gamma)} + \frac{1}{3} \right] = 0 \quad (4.2.11)$$

此无量纲参数 γ 可以通过牛顿迭代法很容易的获得:

$$\gamma^{[j+1]} = \gamma^{[j]} - \frac{f(\gamma^{[j]})}{\partial f(\gamma^{[j]}) / \partial \gamma} \quad (4.2.12)$$

其中, 微分项为:

$$\partial f(\gamma) / \partial \gamma = -\frac{F\gamma}{3(dT_c/dt)} - \frac{1}{\tan(\gamma)} + \frac{\gamma}{\sin^2(\gamma)} - \frac{2\gamma}{3} \quad (4.2.13)$$

通过一系列的迭代, 可以得到一个准确的 γ 参数值, 并且被测试样的体积比热容 $C_p^s \rho_s$ 可以通过方程(4.2.10)用下式方法计算获得:

$$C_p^s \rho_s = C_p^c \rho_c l_c \times \gamma \times \tan(\gamma) / (2l_s) \quad (4.2.14)$$

上式被用于新型修正公式(4.2.7)中的热导率计算, 这意味着现在并不需要预先知道常规量热计法中要求的被测试样体积比热容 $C_p^s \rho_s$ 。

采用这种方法还可以计算其它两个重要的热性能参数, 热扩散率 $k = \lambda / (C_p \rho)$ 和蓄热系数 $\varepsilon = (\lambda C_p \rho)^{1/2}$ 。

弛豫时间 τ 的测量需要具有一定的精度 (至少优于 1%), 数字模拟试验表明, 这是因为体积比热容的计算值 $C_p \rho$ 对于方程(4.2.11)中用的 τ 不确定度非常敏感, 因此 τ 的 1% 不确定度会通过方程(4.2.7)对计算获得的热导率带来百分之几的不确定度。

4.2.3. 结论

通过对 ASTM E2584 所描述的镶入式量热计式准稳态法热物理性能测试方法的改进，可以得到以下结论：

(1) 推导出了一个精度更高（特别是能更快获得准确热导率）的方程用于有效热导率计算。

(2) 体积比热容比可以通过另一个新公式和系统驰豫时间的精确确认来获得，并通过一个恒定外部温度的附加试验来确认系统驰豫时间。

综上所述，采用新改进的公式和两个试验步骤都可以对多个热物性参数（有效热导率、体积比热容、热扩散率和蓄热系数）进行测量：第一步是保持外部温度恒定不变，然后以一个恒定速度使外部温度升高，以此来进行足够精度的驰豫时间测量。在这种情况下，不需事先知道被测试样的体积比热容，但这是假设在各个温度步骤下驰豫时间为恒定不变。

5. 准稳态热物理性能测试技术今后发展方向

通过以上对准稳态法测试技术综述性的描述和分析，可以认为目前的准稳态法热物理性能测试技术已经相对比较成熟，也具有了相应的 ASTM 测试规范，并有比较成功的实际应用。

尽管如此，准稳态法测试技术距离真正的工程推广应用还有差距和不足，这些差距和不足也是准稳态法测试技术今后的发展方向和研究重点。

从 ASTM 针对准稳态所制定的标准测试规范可以看出，ASTM 之所以没有针对准稳态法制订相应的标准测试方法，就是因为目前的准稳态法测试技术还不够成熟，这个不成熟点就是目前的准稳态法测试还不能完全实现准稳态法测试模型中所规定的边界条件，这个边界条件就是准稳态法中所使用的量热计要处于绝热条件下，即平板式量热计或棒状量热计的四周和两端都要处于绝热边界条件。而目前在 ASTM 测试规范中对量热计的绝热处理只是建议采用了低导热隔热材料，这会给实际测量带来很大的误差。采用隔热材料作为量热计侧向隔热的影响，将在后续的有限元数值计算中进行模拟分析。

由此可见，目前和今后准稳态法测试技术的研究重点是量热计边界条件的实现问题，这在高温条件下更是一个具有挑战性的问题。上海依阳公司已经在这方面开展了大量的研究工作，并取得了突破，彻底解决了量热计边界条件很难保证的难题，研制了准稳态法热导率测试系统。目前在这方面的研究成果已经申报的专利等待审批，希望能在不久的将来能在准稳态法热物理性能测试中得到应用。

6. 参考文献

[1] Poessnecker W, Gross U, Simultaneous measurement of heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity, High Temperatures - High Pressures 2002, 34(1) 1 – 8

[2] W. Poessnecker and U. Gross, A Quasi-Steady Cylinder Method for Simultaneous Thermophysical Property Measurements up to 2000K, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 86 (2006) 3, 809–817

[3] G. M. Volohov and A.S. Kasperovich, Monotonic Heating Regime Methods for the Measurement of Thermal Diffusivity, in the book Maglic K.D., Cezairliyan A, and Peletsky V. E., Eds “Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods., Vol. 1” Recommended Measurement techniques and Practices,” New York and London: Plenum Press, pp. 429-454.

[4] E. S. Platunov, Instruments for measuring Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat under Monotonic heating, in the book Maglic K.D., Cezairliyan A, and Peletsky V. E., Eds “Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods., Vol. 2” Recommended Measurement techniques and Practices,” New York and London: Plenum Press, pp. 347-374.

[5] E.Ya. Litovsky, E.S. Platunov, N.A. Puchkelevich. A method for measuring of thermal conductivity and thermal diffusivity of refractory materials. Universities Transitions, Priborostroenie (Instrument-making). 1969, No. 11, pp. 123 - 128.

[6] E.Ya. Litovsky, N.A. Puchkelevich. Thermophysical properties of refractories. Reference book. Moscow. Metallurgy, 1982, 150 p., in Russian.

[7] Litovsky E, Issouпов V, Kleiman J, et al. Thermal conductivity of mechanically compressed fiber insulation materials in a wide temperature range: new test method and experimental results, International Thermal Conductivity Conference. 2007: 24-27.

- [8] Bentz, D. P., Flynn, D. R., Kim, J. H., and Zarr, R. R., A Slug Calorimeter for Evaluating the Thermal Performance of Fire Resistive Materials, *Fire and Materials*, Vol 30(4), 2006, pp. 257-270
- [9] ASTM E2584 Standard Practice for Thermal Conductivity of Materials Using a Thermal Capacitance (Slug) Calorimeter.