

稳态热流计法测试技术应用——Application Note: 005

不同真空度下石墨硬毡热流计法 高温导热系数测量

Effective Thermal Conductivity Measurements of Rigid Graphite felt
In the Vacuum Using Heat Flux Method



摘要：石墨硬毡具有优异的高温隔热效果和稳定性，被广泛应用于高温热处理炉、烧结炉和硅单晶炉等领域。本文主要介绍了石墨硬毡的隔热性能测试，首先采用瞬态平面热源法进行了常温常压下的导热系数测量，然后再采用稳态热流计法在高温常压氮气环境下测试了石墨硬毡的高温导热系数，最后在氮气气氛中，同样采用稳态热流计法测试了不同温度和不同真空度下的导热系数。通过测试揭示了在氮气气氛下石墨硬毡隔热材料导热系数随温度和真空度的变化规律。采用稳态热流计法进行测试使得整个测试过程更接近于石墨毡隔热材料真实的大温差隔热工况，测试结果更具有代表性和指导意义。

1. 石墨硬毡简介

石墨硬毡是在石墨软毡的基础上，使用少量连接剂制成各种任意形状后，经高温石墨化处理而形成的成形隔热材料。由于其重量轻，可独立，又可进行复杂加工，从而大大改善了原有的作业环境和可操作性。同时它还能进行各种表面处理，与软毡相比它的发尘量大大降低，而使用寿命大大延长，且具有优异的隔热效果和高温稳定性，石墨硬毡以其优异的性能，广泛应用于绝大部分高端市场，包括太阳能行业，半导体单晶硅行业，人工晶体行业，光纤行业，高端真空烧结炉、热处理炉等行业。

石墨硬毡主要性能特点：

- (1) 石墨硬毡热处理温度高（处理温度约 2250℃ 以上），具有低收缩率，低挥发物释放量等优点；
- (2) 灰份低，纯度高，经纯化后的高纯硬毡灰份小于 20ppm，保证了热场的纯净度；
- (3) 低导热系数、隔热效果好、节能，产品质量的一致性；
- (4) 纤维基体，保证绝热性能均匀，同时温场稳定性好。

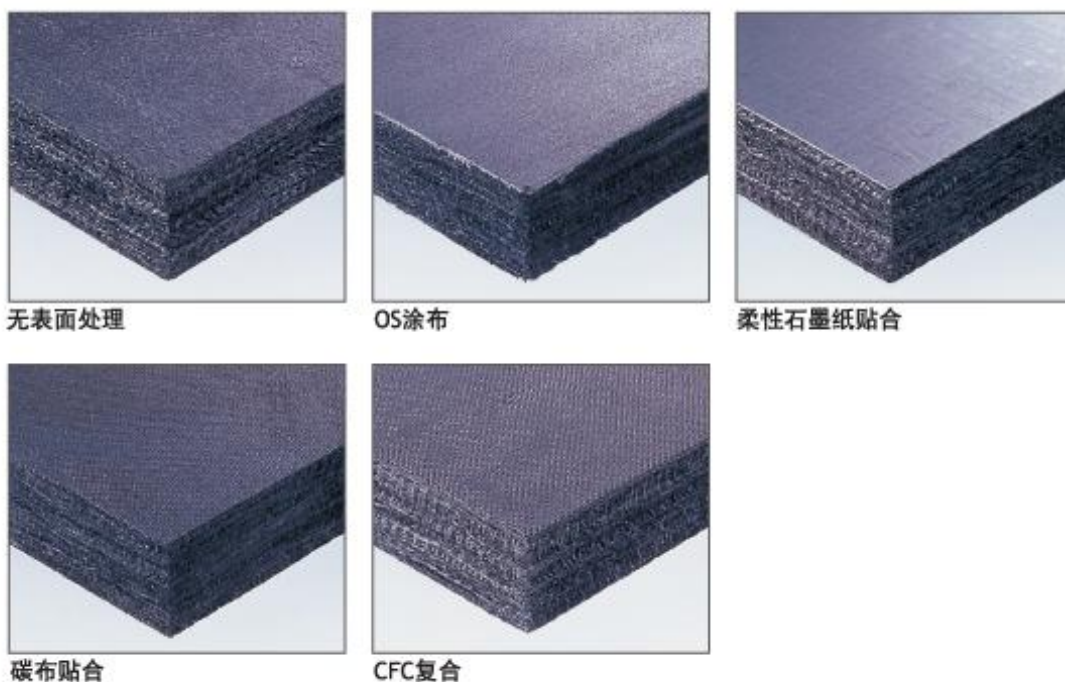


图 1-1 各种工艺形式的石墨硬毡

如图 1-1 所示，石墨硬毡可以根据所需的隔热性能和使用要求，采用不同的工艺手段和表面处理方式，形成多种产品形式和任意形状设计，结合使用条件，以达到自由的隔热效果设计。

2. 石墨毡高温导热系数测试国内外文献综述

石墨硬毡最主要的物理性能参数之一是导热系数，特别是高温下的导热系数。由于石墨硬毡的抗氧化能力差而只能用于真空和各种惰性气体环境下，所以对于石墨硬毡还需要了解在不同气体和不同真空度下的导热系数。

另外，石墨硬毡做为隔热材料使用，一定是石墨硬毡的一面承受高温，而另一面温度很低基本在常温附近，也就是说实际隔热工况一定是石墨硬毡厚度方向上形成一个较大温差或温度梯度，温差或温度梯度会随着隔热温度的提高而逐渐增大。

为了准确测试评价石墨硬毡的隔热性能，测试中试样的边界条件必须要与石墨硬毡实际环境条件尽可能相同，必须要保证的边界条件包括温度、温度梯度、环境气氛真空度和环境气体成分。由此可见，对于石墨硬毡这类高温易氧化的隔热材料导热系数测量，必须在真空密闭环境中进行，以便于抽真空或充不同种类的惰性保护气体，同时还需配备相应的真空度控制系统。在具体的测试过程中同时还要求，被测试样的受热面温度尽可能高，被测试样的冷却面则始终处于室温附近。

由于石墨毡类材料所具有的低密度、耐高温、易氧化的特殊性，这类材料的导热系数测试只能在高温真空环境下进行测试，对测试设备的要求非常高，相应的研究文献并不多，很少有文献对石墨毡的导热性能测试进行过详尽的报道，也很少有不同测试条件下的测试结果详尽报道，就连石墨硬毡生产厂商也没有报道出相应数据的测试方法描述。这里只简单介绍 Chahine 等人[1]的工作，其它报道罗列在本文的参考文献内。

Chahine 等人[1]采用热线法对 WDF 级的石墨毡导热系数进行了全方位的测试研究，其中石墨毡的密度为 80kg/m^3 ，石墨纤维直径在 $7.0\sim 12.5\ \mu\text{m}$ 范围内，平均直径为 $10.5\pm 3.2\ \mu\text{m}$ 。石墨毡导热系数的测试分别在真空和氩气条件进行，测试结果如图 2-1 所示。

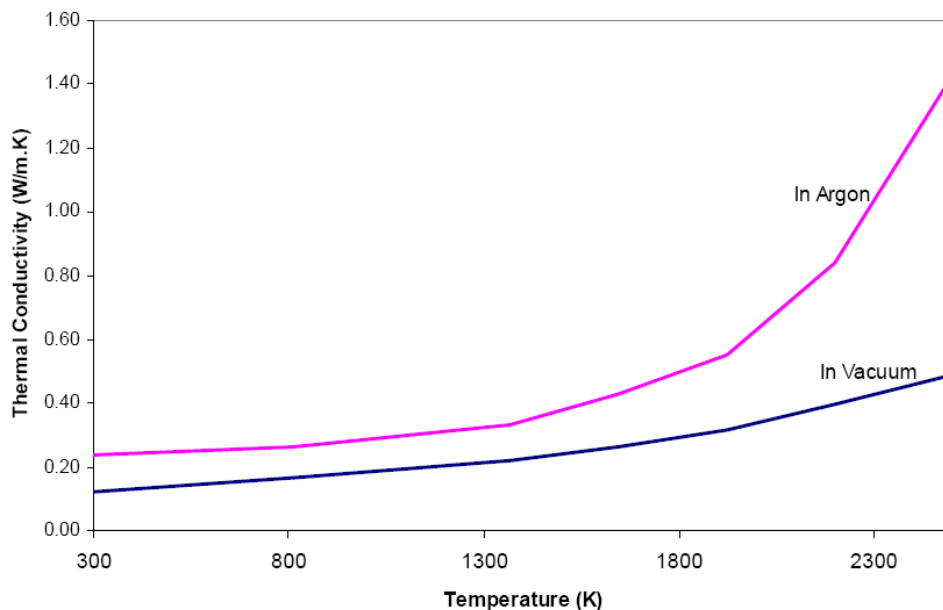


图 2-1 石墨毡在真空和氩气环境下的高温导热系数测试结果

为了进一步研究低密度石墨毡的传热性能，将石墨毡内的热传递分解为沿纤维的固体导

热、气体导热、气体辐射和纤维之间的辐射热交换几个部分。综合考虑了石墨毡内的复合传热机理，分别对 50kg/m^3 和 80kg/m^3 两种密度的石墨毡的表观导热系数进行了计算，计算结果如图 2-2 所示。

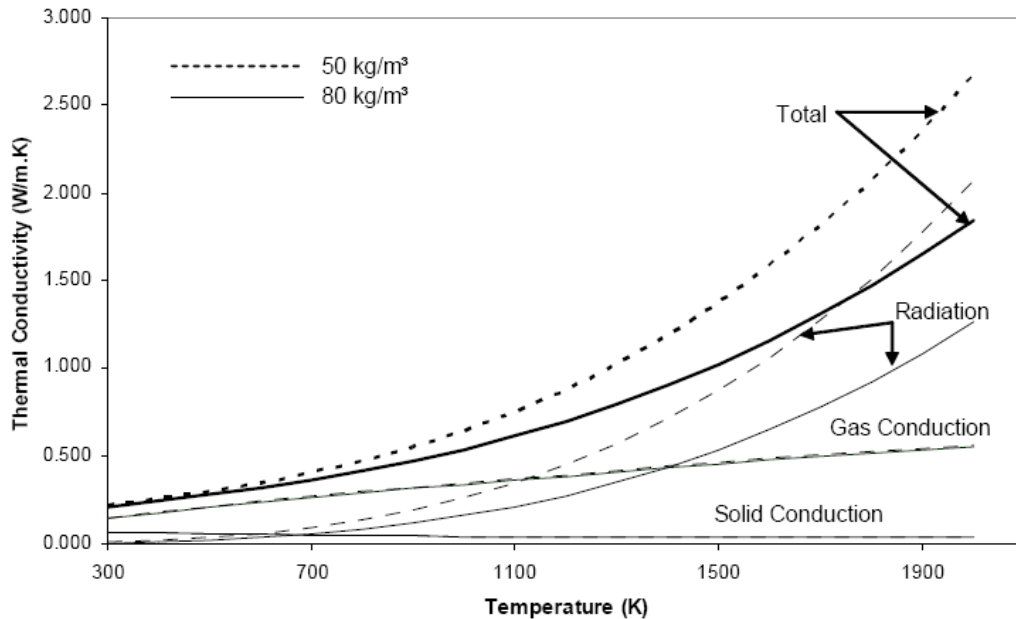


图 2-2 两种不同密度石墨毡的表观热导率计算值以及不同传热机理

从计算结果可以看出，在小于 500K 的较低温度区间，石墨毡内的传热主要是固体和气体导热起主要作用，而在高温区间，辐射和一定程度的气体导热（基于环境气体成分）起主要作用，而且辐射传热机理对石墨毡的密度变化非常敏感，而其它传热形式则对密度变化并不灵敏。

作者在文献中所得出的结论是石墨毡高温导热系数的确定是个非常复杂的过程，需要结合理论计算和试验测试结果。当气体导热传热机理非常简洁以及气体导热系数可以很容易得到时，由于石墨毡的复杂几何结构，石墨毡的导热和辐射传热机理就被证明非常复杂并具有不确定性。大多数传热模型还是以纯经验为基础，还无法在不求助试验结果的前提下准确预测材料的传热性能。同样，所有辐射传热机理模型中的几何结构因数也都是通过试验手段获得。由此，WDF 石墨毡的表观导热系数不能仅通过纯理论计算获得。

由以上研究文献可以明显的看出作者的无奈，作者在石墨毡测试过程中无法准确的模拟材料实际使用环境，特别是石墨毡实际使用中的大温差环境，采用热线法测试导热系数只能在被测试样等温条件下进行，无法测试得到实际大温差对导热、辐射和对流的影响和传热机理，只能通过建立经验模型和理论计算得到预测值。

3. 瞬态平面热源法石墨硬毡常温常压导热系数测试

针对石墨硬毡材料，首先在常温常压下采用瞬态平面热源法（ISO 22007-2-2008 塑料-热传导率和热扩散率的测定-第 2 部分瞬时平面热源法）进行了测试。对石墨硬毡采用瞬态平面热源法进行测试，以期实现以下目的：

(1) 采用瞬态平面热源法测试石墨硬毡导热系数，以期后续与其它测试方法进行对比。

(2) 石墨硬毡是一种典型材料，由于低密度和具有大量孔隙，这种材料的导热系数会随真空度增高而减小。通过真空控制和真空腔提供变真空测试环境，在 $1\text{E}-04\sim 1\text{E}+03\text{Torr}$ 覆盖七个数量级的真空度变化范围内，测试石墨硬毡在不同真空度下的导热系数，得到一条导热

系数随真空度变化的完整曲线，以期获得导热系数随真空度变化的规律。同时由此可以用来研究石墨硬毡的传热机理和各种传热形式的影响。

(3)研究环境气体成分对石墨硬毡导热系数的影响，即在真空腔内充实不同的惰性气体，测试不同气体成分中石墨硬毡导热系数随真空度的变化。

本文所描述内容仅包括常温常压下的石墨硬毡导热系数测试结果，不同真空度和不同惰性气体气氛下的石墨毡导热系数测试将在后续报道中介绍。

3.1. 瞬态平面热源法被测试样

瞬态平面热源法石墨硬毡被测试样如图 3-1 所示，尺寸为 50mm×50mm×40mm。

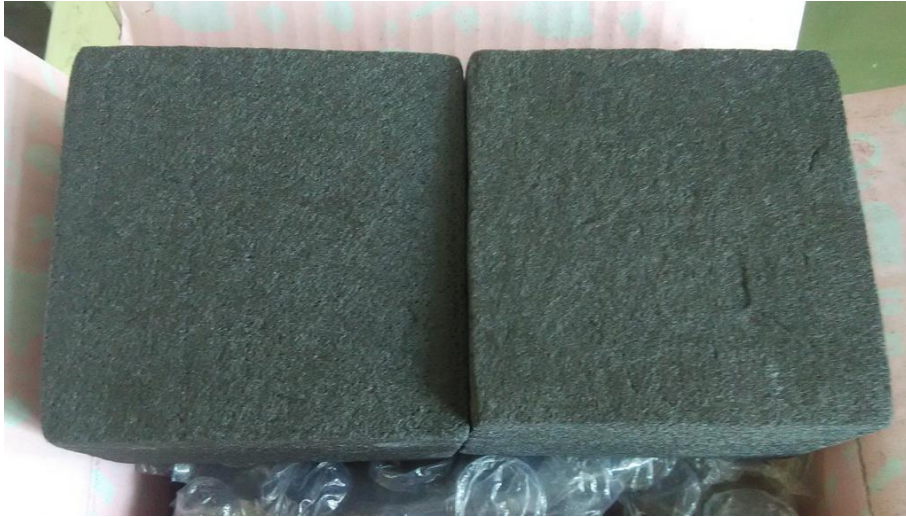


图 3-1 石墨硬毡瞬态平面热源法被测试样

3.2. 瞬态平面热源法测试结果

用两块石墨硬毡被测试样夹持瞬态平面热源法薄膜测试探头，如图 3-2 所示。



图 3-2 石墨硬毡瞬态平面热源法测试

测试中选取探头型号 C5501, 加热功率 0.08W, 加热时间 20s, 共进行 15 次重复性测量, 相邻两次测试间隔为 30 分钟。

测试结果如图 3-3 所示, 导热系数测量值为 $0.1123 \pm 0.0019\text{W/mK}$ 。

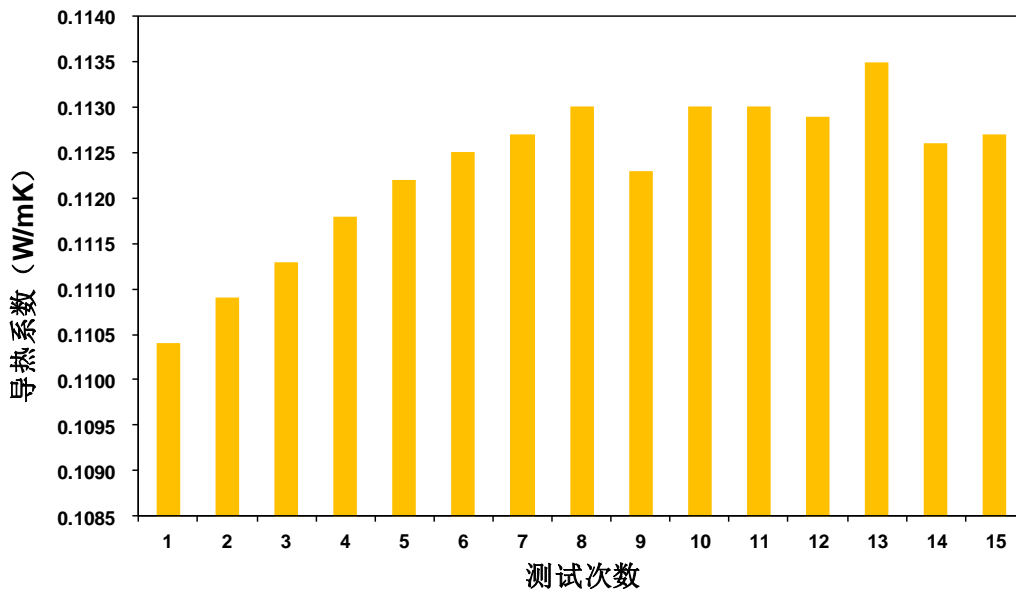


图 3-3 常温常压下瞬态平面热源法石墨硬毡导热系数多次重复测量结果

不同惰性气体和不同真空度下的导热系数测量, 将在后续文献中进行报道。

4. 石墨硬毡稳态热流计法高温测试

石墨硬毡高温导热系数测量采用了上海依阳公司出品的高温热流计法导热系数测试系统, 这里将不再介绍相应的测试原理和测试设备, 详情请参考相应的上海依阳官网资料和文献。

4.1. 被测试样

被测试样尺寸为 $31\text{cm} \times 31\text{cm} \times 4.45\text{cm}$, 密度为 0.156g/cm^3 。被测试样如图 4-1 所示。



图 4-1 石墨硬毡被测试样

4.2. 常压高温下的测试和结果

放置好被测试样和关闭真空腔体后, 首先对真空腔体进行抽真空, 当真空度达到 0.075Torr

(10Pa) 以下后, 向真空腔内充入干燥氮气, 并控制真空腔体内的真空度恒定在 750Torr, 通过此过程来置换出真空腔和试样内的空气, 同时避免试样冷面和其它测量装置部位出现冷凝现象, 避免各种水分给测量结果带了影响, 并使得真空腔内的气压接近一个标准大气压。

在充入干燥氮气和控制真空腔内真空度恒定的同时, 设定控制试样冷面温度的循环冷却器温度为 15℃, 同时对试样热面进行加热, 使得试样热面温度达到 1000℃, 这个加热过程的主要目的是对被测试样进行烘干热处理, 赶走试样内部的水分。

对于低密度材料导热系数测试, 被测试样内部水分会对测量结果带来一定的影响, 因此整个测试流程是从高温向低温进行测试, 先进行最高温度 1000℃ 下的测试, 然后降低设定温度点进行测试。

对于石墨硬毡被测试样, 分别设定的试样热面加热温度为 1000、800、600、400 和 100℃ 共五个温度点, 测试结果如下表所示。

冷面温度 (℃)	热面温度 (℃)	平均温度 (℃)	试验参数 (W/mK)
16.04	99.82	57.93	0.1057
19.06	399.83	209.45	0.1398
22.43	600.26	311.35	0.1689
27.35	804.07	415.71	0.2134
33.92	1001.21	517.57	0.2656

从导热系数测试数据可以看出, 在循环冷却器温度为 15℃ 时, 随着试样热面温度的升高, 试样冷面温度逐渐升高。从理论上分析, 冷面温度升高使得冷面温度并不恒定在相同温度点上, 但相对于高温下的巨大冷热面温差, 这个冷面温度的升高并不会对有效热导率产生多大的影响。当然, 最准确的方法是始终保持试样冷面温度恒定在一个温度点上, 但由此带来的问题是需要配置制冷量巨大的循环制冷系统。

将以上测试数据以温度坐标绘制成图形, 如图 4-2 所示。

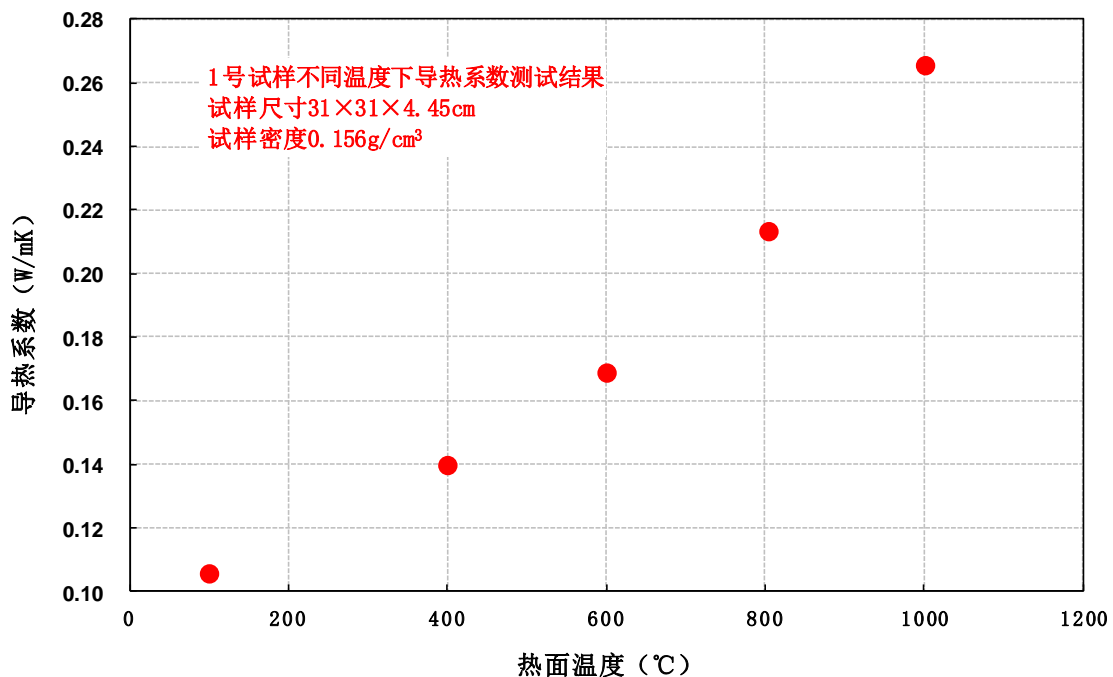


图 4-2 常压干燥氮气中石墨硬毡高温导热系数测试结果

从图 4-2 所示的石墨硬毡有效导热系数随温度的变化规律可以看出, 整个 1000℃ 温度区间的有效导热系数曲线并不是一条直线。在热面温度 600℃ 之后, 导热系数的上升趋势加剧,

这证明了高温下辐射和对流传热加剧。

另外，比较瞬态平面热源法和高温热流计法的测试结果，可以明显看出常温下的瞬态平面热源法导热系数测试结果要明显大于热面温度为 200℃、冷面温度为 16℃ 时的热流计法有效导热系数测试结果，这再次证明了在低密度隔热材料导热系数测试中，瞬态平面热源法测试结果普遍要比稳态法测试结果偏高，但两种测试方法所得到的测试结果基本都处于相同量级上，并不会出现量级上的区别。因此，采用瞬态平面热源法可以快速测量和确定低密度隔热材料导热系数的大致范围和量级。

4.3. 不同真空度和高温下的测试和结果

石墨硬毡做为一个高温材料具有很好的隔热效果，但存在的问题是极易氧化，因此在高温使用中需要有惰性气体保护。同时，石墨硬毡做为一个低密度隔热材料，材料中的热传机理非常复杂。因此，为了准确了解石墨硬毡在不同气体和不同真空度下的传热性能，我们对不同真空度和高温下的石墨硬毡有效导热系数进行了测试。

在具体测试过程中，首先将被测试样的热面温度和冷面温度控制在设定温度点上，然后分别控制真空腔内气体达到不同真空度，本文所进行的试验选用的气体为惰性氮气，由此来得到不同温度和真空度下的有效导热系数。

在具体测试中，分别选择了 200、600 和 1000℃ 三个热面温度点进行测试试验，分别选择了 10、100、1000、5000 和 10000Pa 五个真空度点进行测试试验。其中在 1000℃ 高温时，真空腔内气体很难实现高真空度，因此选择了 18Pa 的真空度进行控制，并额外的增加了一个 20000Pa 真空度测试点。

由于采用机械泵抽取真空，真空腔所能精确控制的真空度为 10Pa，如果采用分子泵等更高抽气能力的真空泵，真空腔内的真空度还可以更高，也可以测试更高真空度下的石墨硬毡隔热性能。

以上这些测试条件下所得到的石墨硬毡测试结果如下表所示。

真空度 (Pa)	冷面温度 (℃)	热面温度 (℃)	平均温度 (℃)	试验参数 (W/mK)
10	15.95	199.57	107.76	0.0665
100	16.18	199.57	107.88	0.0856
1000	16.43	199.55	107.99	0.1076
5000	16.50	199.55	108.03	0.1130
10000	16.57	199.48	108.03	0.1153
10	19.39	599.63	309.51	0.1082
100	20.16	599.64	309.90	0.1268
1000	21.45	599.64	310.55	0.1556
5000	22.16	599.64	310.90	0.1700
10000	22.30	599.67	310.99	0.1732
18	27.64	999.93	513.79	0.1847
100	29.46	999.57	514.52	0.2129
1000	31.69	999.57	515.63	0.2384
5000	33.00	999.50	516.25	0.2523
10000	33.51	999.59	516.55	0.2568
20000	33.86	999.62	516.74	0.2605

将以上测试数据以真空度为坐标绘制成图形，如图 4-3 所示。

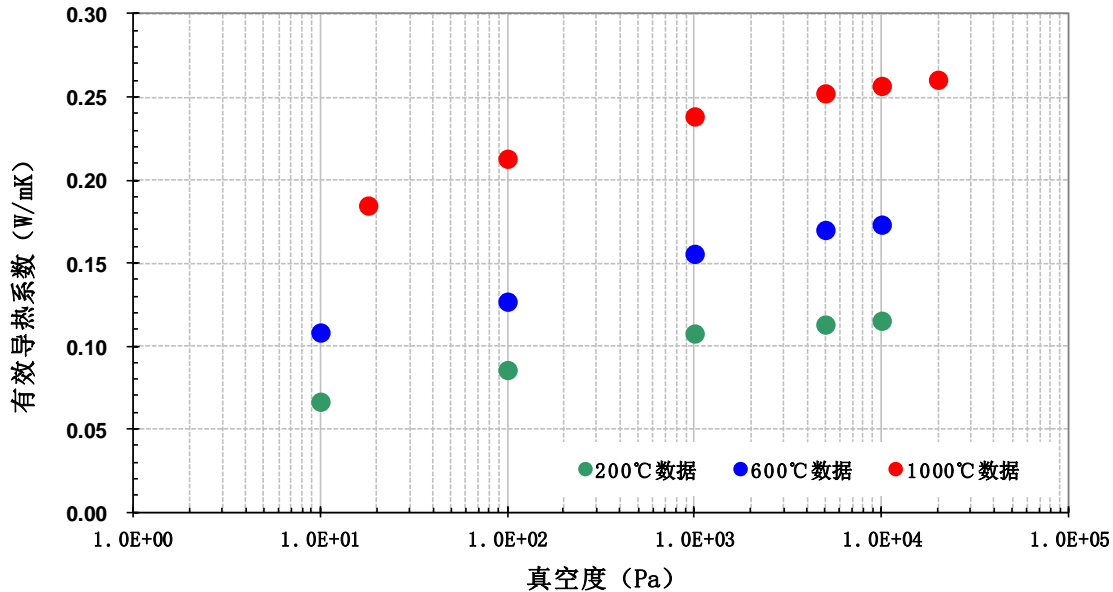


图 4-3 不同温度和真空度下的石墨硬毡有效热导率测试结果

从以上不同真空度和温度下的测试结果可以看出，随着真空度向 10Pa 方向升高，石墨硬毡在所有温度下的有效热导率都会逐渐降低，并呈现一定的加速性。而且，测试结果还呈现出另外一个与其它低密度隔热材料不同的特点，就是在低真空区间，有效导热系数还会随真空度发生改变，只是变化幅度减小，并不像其它低密度隔热材料一样会出现有效导热系数不再改变的特征。这可能是由于石墨硬毡是纤维结构，而其它低密度隔热材料是空洞结构，这些孔隙解构的不同造成了气体分子浓度会对传热性能产生不同的影响。

5. 总结

分别采用瞬态平面热源法和高温热流计法对石墨硬毡隔热材料进行了常温、高温和不同真空度下的导热系数测试。通过测试结果可以得到以下结果：

(1) 瞬态平面热源法导热系数测试结果要明显大于热流计法有效导热系数测试结果，再次证明了在低密度隔热材料导热系数测试中，瞬态平面热源法测试结果普遍要比稳态法测试结果偏高，但两种测试方法所得到的测试结果基本都处于相同量级上，并未会出现量级上的区别。因此，采用瞬态平面热源法可以快速测量和确定低密度隔热材料导热系数的大致范围和量级。

(2) 通过采用高温热流计法测量不同温度和真空度下的有效导热系数，再一次确认了低密度隔热材料的测试试验程序，即为了避免测试环境和试样内部的各种水分影响，测试中要先抽取真空和真空腔充入干燥惰性气体，被测试样要先进行高温热处理和干燥。整个测试过程中的试验顺序是测试温度由高向低进行测试试验。

(3) 在进行不同真空度下的高温测试过程中，为了提高测试效率缩短试验时间，要在常压或低真空度下先进行试样的温度控制，待试样温度基本达到稳定后，再进行不同真空度的控制和测试试验。

(4) 随着真空度的升高（向 10Pa 方向变化），石墨硬毡在所有温度下的有效热导率都会逐渐降低，并呈现一定的加速性。同时，石墨硬毡呈现出与其它低密度隔热材料不同的特点，即在低真空区间，有效导热系数还会随真空度发生改变，只是变化幅度减小，并不像其它低密度隔热材料一样会出现有效导热系数不再改变的特征。这可能是由于石墨硬毡是纤维结构，

而其它低密度隔热材料是空洞结构，这些孔隙解构的不同造成了气体分子浓度会对传热性能产生不同的影响。

6. 今后工作

石墨硬毡做为一种典型的高温下使用的低密度隔热材料，在不同真空度和大温度梯度下的有效导热系数性能测试有着十分重要的意义，还需更开展进一步的深入研究和测试，今后工作主要包括的内容如下：

(1) 采用瞬态平面热源法测试不同真空度下石墨硬毡的导热系数，，真空度测试点尽可能密集，得到常温下真空度尽可能宽泛区间内的石墨硬毡导热系数变化规律。

(2) 采用稳态高温热流计法进行更高真空度下的有效导热系数测试，最好测试真空度能达到 0.001Pa 量级，由此得到整个真空度范围内石墨硬毡有效导热系数的变化规律。

(3) 采用不同惰性气体填充和真空度控制，测试不同气体成分对石墨硬毡隔热性能的影响，以及不同真空度下石墨硬毡有效导热系数的变化规律。

(4) 对不同密度量级的石墨硬毡进行高温有效热导率测试，得到密度、温度、真空度与石墨硬毡隔热性能之间的关系，为石墨硬毡工艺设计和优化提供参考。

(5) 今后最迫切的工作是设法实现更高温度下的石墨硬毡有效导热系数测试，测试温度最好能达到 2000℃ 以上，这也是目前材料研制、生产和使用机构迫切需要获得的数据。

7. 参考文献

(1) Chahine K, Ballico M, Reizes J, et al. Thermal Conductivity of Graphite Felt at High Temperatures[C]//The 8th Australasia Heat and Mass Transfer Conference, Perth. 2005.

(2) Wang Y, Chen Z, Yu S, et al. Preparation and Characterization of New-Type High-Temperature Vacuum Insulation Composites with Graphite Felt Core Material[J]. Materials & Design, 2016, 99: 369-377.

(3) Sawicki J, Gutkowski A, Kaczmarek I, et al. Modeling of Thermal Phenomena and Economic Aspect of Configuring Furnace Graphite Insulation[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2015, 56(11-12): 685-689.

(4) Pulci G, Tirillò J, Marra F, et al. Carbon-phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10): 1483-1490.

(5) Danes F, Bardon J P. Conductivité thermique des feutres de carbone, isolants à forte anisotropie: modèle de conduction par la phase solide[J]. Revue générale de thermique, 1997, 36(4): 302-311.