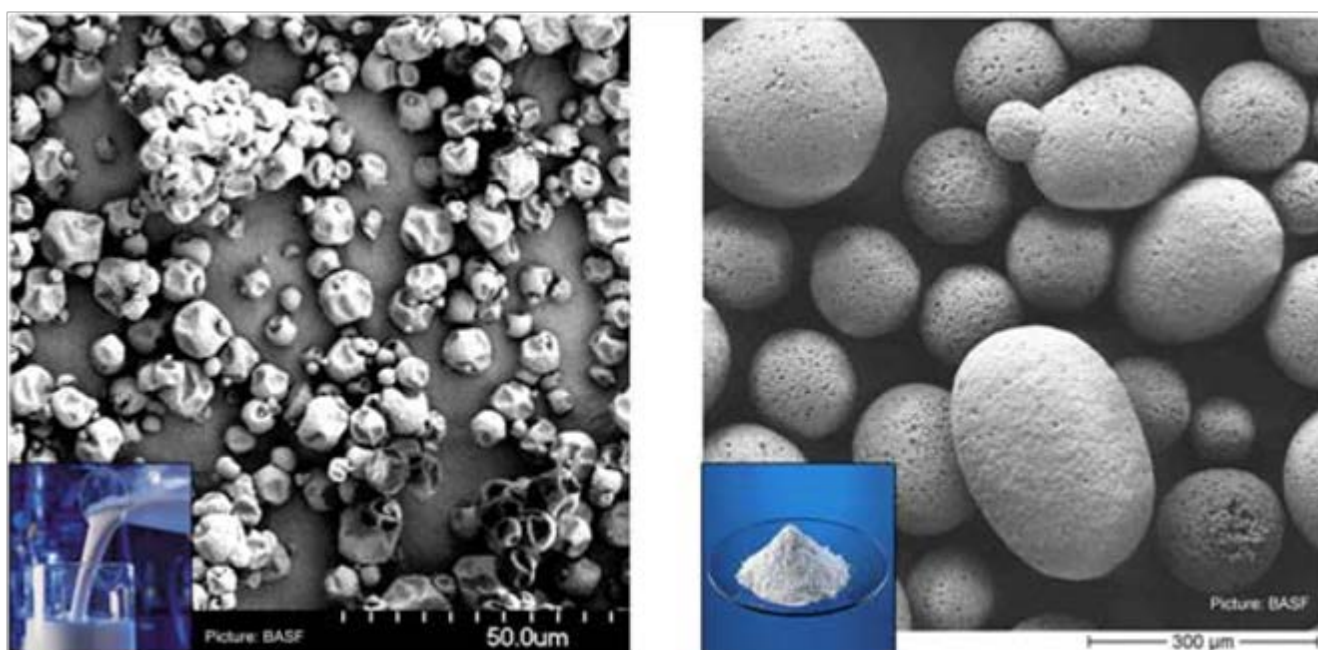


热分析测试技术应用——Application Note: 006

## 激光闪光法测试蓄热相变材料热扩散系数 ——第2部分：理论分析

Measurement of the Thermal Diffusivity of Thermal Storage Phase Change Materials by Laser Flash Method——Part II: Theoretical Analysis



摘要：本文针对目前激光闪光法测试液体和颗粒物材料中常用的三层结构样品容器形式，从理论上分析激光闪光法测试液体样品过程中的必要条件、影响因素和误差，一方面说明激光闪光法在液体材料热性能测试中的复杂性和局限性，另一方面指出激光闪光法在液体材料测试过程中的注意事项和关键操作步骤，以便得到更可靠的测量结果。

关键词：闪光法、激光闪光法、相变材料，液体、粉体、热扩散系数，导热系数，储能，蓄热

## 1. 引言

蓄热相变材料的热性能参数测试，特别是热扩散系数和导热系数测试，可以归结为一个液体材料热性能测试问题，用于液体材料热性能测试的准确且简便的方法很多，如准稳态法、瞬态热线法和瞬态平面热源法。

由于激光闪光法在固体材料热性能测试中应用比较广泛，尽管激光闪光法并不太适用于导热系数较低的液体材料热性能测试，但还是希望能将激光闪光法拓展应用到液体材料热性能测量中，这方面的研究工作在论文“激光闪光法测试蓄热相变材料热扩散系数——第1部分 试验技术”中已经做了介绍。

激光闪光法热性能测试技术是基于薄片状样品的前表面吸收激光热脉冲以及无限大平板一维热传导问题的近似解。根据厚度为 $L$ 样品背面温度随时间变化获得样品背面最大加热温度 $T_{max}$ 以及达到最大加热温度一半所需要的时间 $t_{1/2}$ 。当采用激光闪光法测量样品热扩散系数时，热扩散系数和导热系数可以通过下列公式计算得到：

$$\alpha = 0.1388 \cdot L^2 / t_{1/2}; \quad \lambda = \alpha \times c \times \rho \quad (1)$$

式中 $L$ 代表样品厚度、 $c$ 代表比热容、 $\lambda$ 代表导热系数和 $\rho$ 代表密度。

激光闪光法广泛用于固体材料热物理性能的测试，然而理论上研究激光闪光法测定液体及其化合物热物理特性的文献并不多，这是因为很难在短时间高能量激光加热条件下建立液体内部温度与导热性之间的可靠关系，而且在不发生液体过热沸腾前提下难以获得足够大样品背面温度信号。

一般来说液体介质材料的导热系数普遍较低，这样造成使用激光闪光法测定液体介质热扩散系数的另一个问题是需要形成较薄的样品，从而使得样品制作和厚度精度保证上都会存在较大难度，并容易给测量结果带来较大影响。

在采用激光闪光法测量液体介质或颗粒物热扩散系数时，常将被测样品放置在一个样品容器中，从而在激光闪光法测试中被测“样品”呈现出样品容器和样品形成的三层结构，外层是高导热金属或合金薄片，内层为液体或颗粒物。

本文将针对目前激光闪光法测试液体和颗粒物材料中常用的三层结构样品容器形式，从理论上分析激光闪光法测试液体样品过程中的必要条件、影响因素和误差，一方面说明激光闪光法在液体材料热性能测试中的局限性，另一方面指出激光闪光法在液体材料测试过程中的注意事项和关键操作步骤，以便得到更可靠的测量结果。

## 2. 测试模型及求解方法

激光闪光法测试中应用公式(1)需要以下假设成立：

(1) 傅立叶定律是有效的，热传导方程是抛物线形式，即假设样品容器的横向尺寸比液体层的厚度大许多倍，并不考虑圆柱形样品容器中可能的二维传热。

(2) 初始温度均匀。

(3) 假定热物理性能在小温度范围内不变，即激光脉冲加热所带来的温度变化范围内热物理性能不变。

(4) 对外部环境的热损失可以忽略不计。

(5) 表面上的加热光斑认为是均匀的。

对于液体和颗粒状材料的激光闪光法测试，目前绝大多数都是采用前表面激光闪光加热和后表面测温方式，所采用的三层结构样品容器多为文献[1,2]报道的形式。

这种为液体和微细颗粒材料的热扩散系数测量开发的特制容器，如图1和图2所示。该特制样品容器由一个坩埚、不锈钢环和封装盖组成，将被测样品（约50 $\mu$ l）装入坩埚并装上封装盖，被测样品就会充满封装盖与坩埚之间约0.5mm厚的间隙，这个间隙就是被测样品厚度。装填完毕样品后，需要在坩埚底部和封装盖顶部中心区域涂覆石墨以确保表面具有较高发射率，从而形成对脉冲加热光具有良好的热量吸收以及对非接触红外探测器具有较强的热辐射。

针对不同的测试温度范围，特制容器的材质分别为铝合金（适用于500 $^{\circ}$ C以下）和铂铑合金（适用于1600 $^{\circ}$ C以下）。

这种结构的样品容器只适合样品水平放置的直立式激光闪光法测试设备，即样品容器和样品为水平放置，激光器和背温探测器位于样品的上部或下部，这种结构的样品容器并不适合样品直立形式的激光闪光法测试设备。

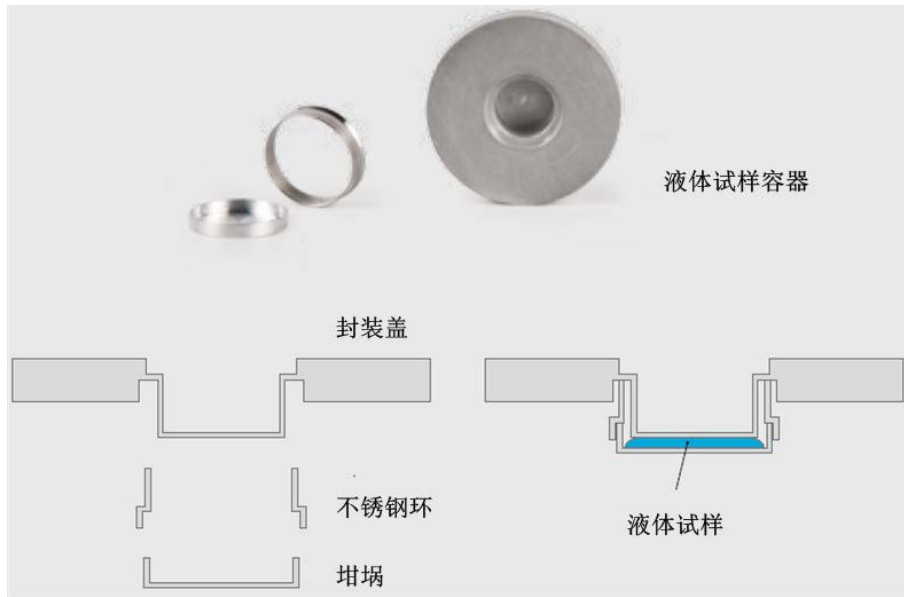


图 1 激光闪光法液体和粉体样品测试专用容器

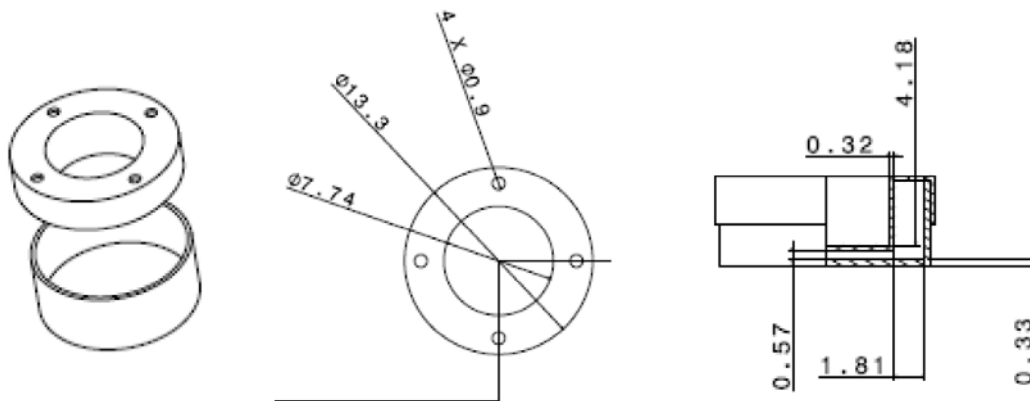


图 2 特制样品容器形状和尺寸

需要注意的是，在采用图 1 和图 2 所示特制容器进行样品热扩散系数测试时必须采用三层分析程序对背温检测信号进行处理，即坩埚底层、被测样品和封装盖中心层形成一个三层夹心结构的被测样品，需要已知坩埚和封装盖材料的热性能后再通过三层分析程序对背温测量信号进行计算处理才能得到被测样品的热扩散系数。如果要获得被测样品的导热系数，还需要采用其它方法测量被测样品的比热容和密度随温度的变化。

在样品容器的热面和冷面不存在热交换情况下，短时间激光热脉冲施加到样品容器表面时，这就是个三层无限大平板一维瞬态热传导模型（激光吸收层除外），如图 3 所示。对于解决传热问题，可以使用数学建模技术进行求解。

在笛卡尔坐标系中求解这个测试模型问题，问题的解决区域是总厚度为  $L_3$  的不均匀平板，在  $x=0$  处样品容器表面部分被具有持续时间  $\tau_{imp}$  的高功率激光能量密度加热，这个问题就可以简化为求解三个瞬态热传导方程：

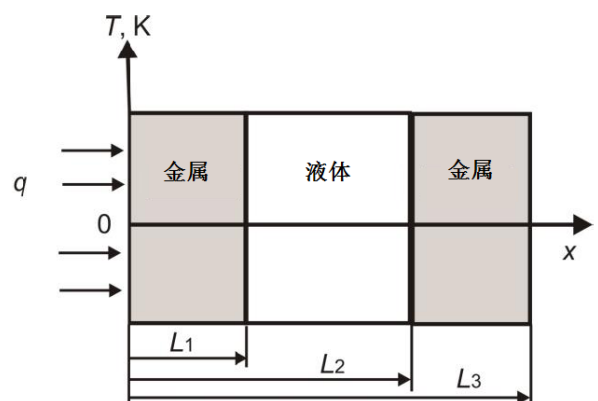


图 3 三层结构液体样品激光闪光法测试模型

$$\left. \begin{aligned} c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \right), & 0 < x < L_1 \\ c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \lambda_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \right), & L_1 < x < L_2 \\ c_3 \rho_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} &= \lambda_3 \left( \frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} \right), & L_2 < x < L_3 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

方程(2)的边界条件和初始条件为:

$$\left. \begin{aligned} x=0: & -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = q, \quad \tau_{imp} > t > 0 \\ x=0: & -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = 0, \quad t > \tau_{imp} \\ x=L_1: & T_1 = T_2; \quad -\lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) = -\lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) \\ x=L_2: & T_2 = T_3; \quad -\lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) = -\lambda_3 \left( \frac{\partial T_3}{\partial x} \right) \\ x=L_3: & \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} = 0, \quad t > 0 \\ t=0: & T_1 = T_2 = T_3 = T_0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中  $T$  表示样品测试温度,  $t$  表示时间,  $T_0$  表示样品初始温度, 下标 1、3 表示样品容器材料, 2 表示液体样品。测试单元的辐射热流密度通过 Bouguer-Lambert-Beer 定律[10]进行计算:

$$q(x) = q_0 \cdot \exp(-k_\lambda \cdot x) \quad (4)$$

式中  $q(x)$  表示测试单元的辐射热流密度, 单位  $W/m^2$ ,  $k_\lambda$  为准直热流的能量吸收系数, 单位  $m^{-1}$ 。

方程(2)和(3)中的边界问题属于单一扰动类别, 可以通过有限差分法进行求解。然而, 它比在各层材料中单独解决具有不同导热系数(差别几个数量级)的三个热传导方程的系统问题更为复杂。

在激光闪光法测试液体样品时, 要设法降低金属样品容器在测试过程中的热容, 金属板的导热系数应该较大, 以便激光能量能快速流经液体样品并到达样品背面。但由于液体材料的导热系数一般较低, 因此在高强度激光脉冲加热条件下具有明显不同导热系数三层板的导热问题数值解法存在一个新问题, 其解决方案主要与网格参数的选择有关, 一般选择  $10^{-5} \sim 10^{-12} s$  范围内的网格时间步长。

脉冲加热功率和脉冲持续时间取决于激光闪光法测量装置中激光源的实际性能, 激光源的基本参数为加热功率密度  $q = 10^7 \sim 10^8 W/m^2$ 、脉冲持续时间  $\tau_{imp} = 0.1 \sim 2ms$ 、激光波长为  $1.06 \mu m$ 。

### 3. 测试分析

#### 3.1. 脉冲加热能量和样品厚度的选择

闪光法测量中可以调节加载到样品表面的加热功率  $q$  不受限制, 但实际上该值不可能无限大。另一方面, 激光脉冲功率密度  $q = 10^7 \sim 10^8 W/m^2$  会导致液体样品的温度升高并沸腾, 这将显著增加导热系数的测量误差(例如乙醇沸点  $T_b = 351.4 K$ )。因此, 数值模拟的任务之一是确定测试过程中在样品容器-液体边界上可接受的最大激光脉冲能量密度  $q$ 。

以乙醇为样品进行测试和液体传热过程的数值模拟, 乙醇的热物理特性为:  $\lambda = 0.172 W/(mK)$ ,  $c = 1909 J/(kgK)$ ,  $\rho = 812.1 kg/m^3$ 。样品容器由壁厚为  $0.5mm$  ( $\lambda = 20W/(mK)$ 、 $c = 551J/(kgK)$ 、 $\rho = 7894kg/m^3$ ) 的钢制成。相应的激光脉冲能量密度  $q = 2.4 \times 10^7 W/m^2$ , 激光脉冲宽度为  $1ms$ , 初始温度  $T_0 = 273K$ 。

在图 4(a)中显示了在三个不同时刻相当典型的乙醇层样品内部温度分布图  $T(\Delta)$ , 采用的激光脉冲参数分别为  $\tau_p = 1.5msec$ ,  $q = 2.4 \times 10^7 W/m^2$ 。在脉冲完成后, 在介质界面  $L_1$  处的液体加热表面上的温度继续增长, 在  $t = 100msec$  时达到最大值  $314K$ (图 4 中的曲线 2), 这是因为激光脉冲结束后, 来自样品容器钢壁材料积聚的热量加热液体, 在低导热液体时使得薄边界层的温度升高。随着时间的推移发生液体深层的传热, 介质界面的温度降低(图 4 中的曲线 3)。

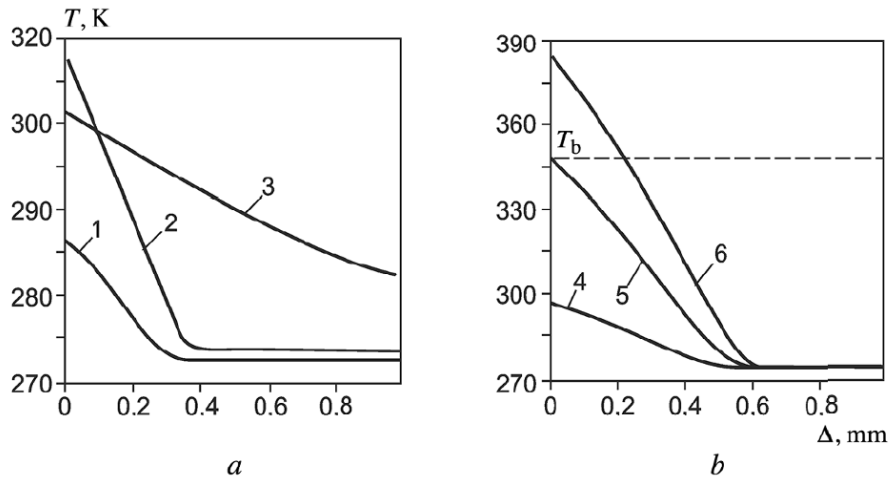


图 4 不同激光能量  $P = 5, 14$  和  $25J$  (分别用 4、5、6 表示) 三个不同时刻  $t = 1.5, 100$  和  $1000ms$  (分别用 1、2、3 表示) 下  $1mm$  厚乙醇层内的温度分布  $T(\Delta)$

数值分析表明,在闪光法中限制(最大)激光脉冲能量密度对于低导热液体的热扩散系数测量有非常大的必要性。在图 4(b)中显示了在各种不同激光脉冲能量  $P$  下  $1mm$  厚乙醇样品层中的温度分布  $T(\Delta)$ ,由此可见随着  $P$  值的增加,液体温度升高,  $P = 18J$  达到该有机液体沸点 ( $351.4 K$ )。

通过数值模拟,可以确定激光闪光法在不存在沸腾情况下典型有机液体热扩散系数测量的最小误差,在  $P = 3.1J$  和  $\tau_p = 1 \text{ msec}$  时,计算出的乙醇热扩散系数  $a$  为  $1.11 \times 10^{-7} m^2/s$ ,与参考值相差  $0.3\%$ 。

通过激光脉冲法进行实验,需要选择最有效和可靠的测量结果  $a$ ,并对所研究样品材料的最佳厚度  $\Delta$  进行选择。固体材料的研究结果表明,该因素对计算热扩散系数的误差有显著影响。

在图 5 中,显示了在求解方程(2)和(3)中后获得的乙醇热扩散系数误差  $\delta a$  对样品厚度的依赖关系,通过数值模拟确定误差百分比  $\delta a$  值基本上取决于样品厚度  $\Delta$ :随着样品厚度  $\Delta$  增加,当  $\Delta = 1.5mm$  时  $\delta a$  值增加并达到  $37\%$ 。 $\delta a$  的显著变化是由于所测试的液体样品导热系数低,随着样品厚度  $\Delta$  增加,样品容器冷边界处  $T_{max}$  温度降低,导致  $\delta a$  值较大。

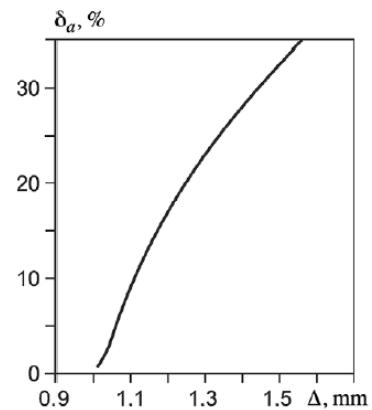


图 5 乙醇热扩散系数测试误差百分比随液体样品层厚度的变化

基于数值研究结果,确定了激光脉冲法可以有效用于测定低导热液体的导热系数随温度的变化,当使用样品容器中测试热扩散系数时,需要确定激光加热能量密度(无液体沸腾)的最大允许值以及热扩散系数误差的最小液体厚度。

### 3.2. 液体样品体积的选择

热扩散系数测量还取决于样品中的液体体积,可以通过校准装置获得样品容器中液体样品的最佳体积。在图 6 中示意性地示出了样品容器中过度填充液体样品和最佳样品液体装填体积。图 7 中报道了测试温度为  $25^\circ C$  时不同样品体积热扩散系数测试结果,并与文献值中给出的相同温度下的热扩散系数所进行的比较。以这种方式发现液体样品体积的最佳值等于  $0.055ml$ ,并在  $25 \sim 65^\circ C$  范围内将水的导热系数测试结果与文献值进行了对比,如图 8 所示。

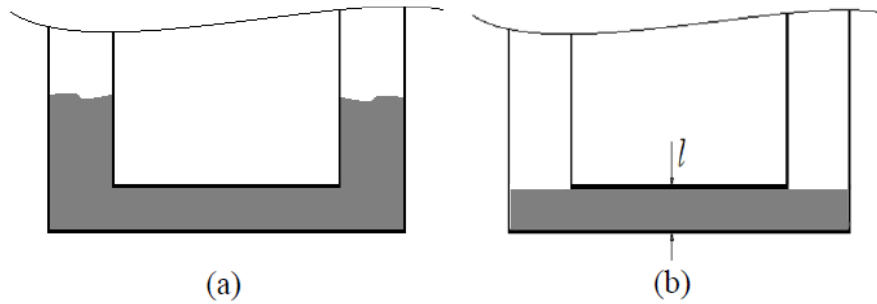


图 6 样品容器内液体样品装填示意图：(a) 过满装填，(b) 最佳液体体积装填

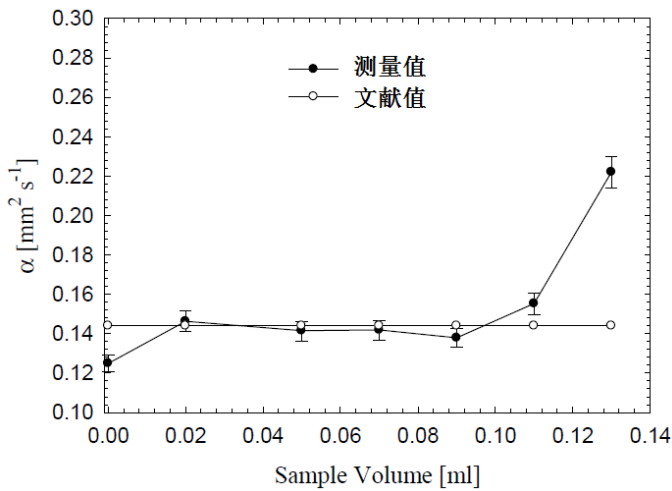


图 7 样品容器中液体样品在 25°C 时热扩散系数随样品体积的变化以及与文献值的比较

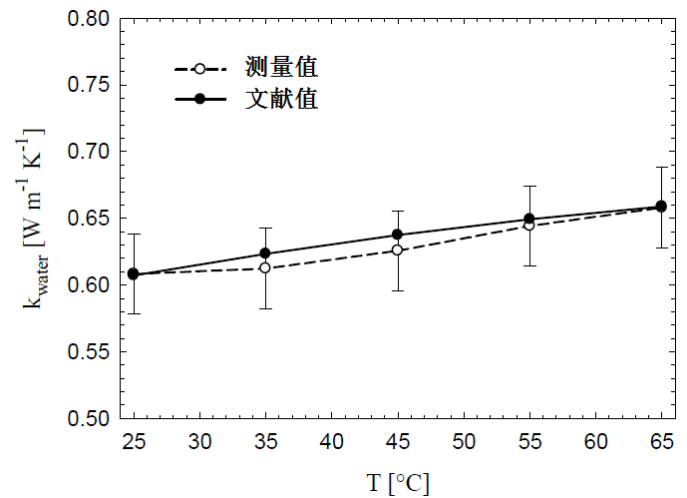


图 8 在 25~65°C 范围内导热系数测试结果与文献值的比较

从以上研究可以看出样品容器底部要完全填满样品，以及被测液体样品厚度的准确测量非常关键，为了保证样品完整填充入样品容器，需要从几何尺寸中计算出容器体积，并通过微量移液器来控制样品量。

### 3.3. 液体吸收特性对测量的影响分析

在液体类材料测试中遇到一个很实际的问题是液体的透明性，这些透明液体的加热过程伴随着热量积累，这个热量的来源是热扩散系数和在某一光谱范围内样品的吸收，这还取决于热发射波长。

很多文献报道了应用激光闪光法测定部分透明固体材料热性能的条件，为解决这种情况使用了一维热导率方法。此外还发现应用闪光法对此类材料测试的系统误差越来越大，其原因是辐射传热比不透明材料加热过程更加剧了加热过程。

对于液体样品的测试，假设样品的颜色是灰色，样品的自热辐射远小于外部辐射通量。这种假设并不应用于限制液体样品测试以及半透明样品热传递过程的真实条件。此外还假设测量样品容器和有机液体（乙醇）的热性能不依赖于温度。这个假定已经在许多实际材料测试中样品热面受高热流短脉冲加热可能的温度变化所证明。

通过将热扩散系数（a）和比热容（c）实际值与采用此方法实际测试条件下的数值模拟得到结果进行比较，可以确定材料热特性测试误差，液体导热系数测量误差由特定的方法确定。

验证所研究的数学模型和数值模拟的可靠性包括与已知实验结果进行比较，并验证使用不同方案时的稳定性。采用上述测试模型对有机液体乙醇热扩散系数进行数值模拟，乙醇的热性能为  $\lambda = 0.172 \text{ W/mK}$ 、 $c = 1909 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $\rho = 812.1 \text{ kg/m}^3$ 。同时假设样品单元由 0.5mm 壁厚的铁质材料制成，其热性能为  $\lambda = 20 \text{ W/mK}$ 、 $c = 551 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $\rho = 7894 \text{ kg/m}^3$ 、热流密度  $H_0 = 2.4 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ ，激光脉冲宽度为 1ms，初始温度  $T_0 = 273 \text{ K}$ ，时间网格步长不超过 1us，x 坐标轴上初始步长为  $x = 0.1 \mu\text{m}$ ，靠近边界位置的区域内选择不规则网格（几何级数算法）。在样品表面边界上，模拟步长是减小的，在跨越边界后步长开始增加，变化系数已经假定为常数并等于 0.02。乙醇的波长特性具有四个吸收带，分别为 850~870

$cm^{-1}$ 、 $940\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 、 $2010\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 和  $3070\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ，其中吸收系数变化范围为  $5\sim 120\text{ m}^{-1}$ 。

在测试模型中规定了脉冲热流到受热面的边界范围，这些边界明确符合确定典型液体热性能参数的条件：在样品导热加热过程中，水、甲苯、乙醇不会改变其物理状态。每个激光脉冲能量最大密度值为  $18\text{ J}$ 。在图 9 中显示了根据不同吸收系数  $k_\lambda$  计算得到比热容和热扩散系数的误差分布图。

从图 9 可以可以，测量误差  $\delta_c$  和  $\delta_a$  强烈依赖于吸收系数  $k_\lambda$ ，比热容测量误差随着吸收系数增大而增大，当吸收系数  $k_\lambda=70\text{ m}^{-1}$  时，比热容误差增大到 7%。而热扩散系数测量误差随着吸收系数增大而单调下降，当吸收系数  $k_\lambda=50\text{ m}^{-1}$  时达到最小误差 0.4%。在样品液体为低导热条件下，上述变化行为可以解释为辐射换热。

在脉冲加热期间在超薄样品表面所形成的高温层以及所积累热量通过热传导和辐射在  $x$  坐标方向上重新分布，采用上述方法对此方向的热传导进行计算得到液体比热容和热扩散系数。

对于吸收系数  $k_\lambda$  较小的情况，辐射换热引起的热能消耗在提高液体温度上。当吸收系数  $k_\lambda$  增大，区域内热流使得靠近样品近表层地方的辐射分量很小，传热主要是通过热传导来进行。

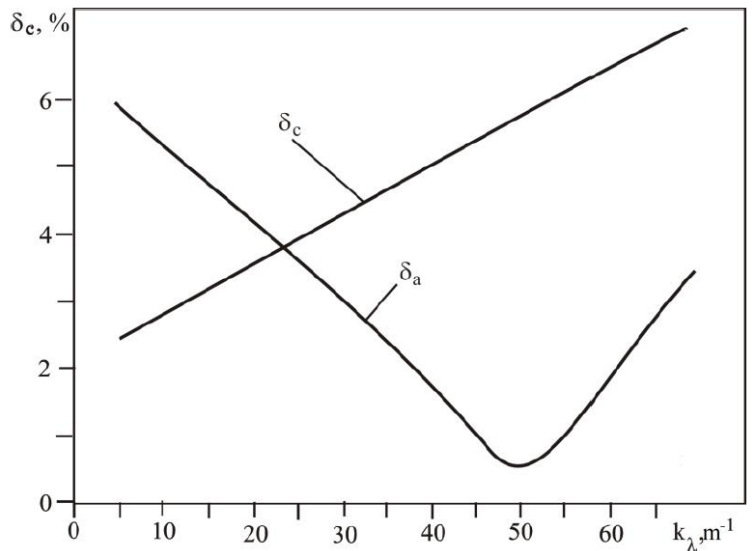


图 9 根据吸收系数计算乙醇比热容和热扩散系数的误差分布图

## 4. 结论

通过以上激光闪光法测试液体和相变材料热扩散系数和导热系数的理论分析研究，证明了激光闪光法可以进行液体和颗粒状相变材料在相变前后的热性能测试，但在具体测试过程中的操作要十分小心，针对具体被测相变材料要进行大量的校准测试工作才能选择合适的测试参数，否则测试结果存在很大误差。

采用激光闪光法测试液体样品时，必须要进行以下几方面的考核及验证才能保证准确测量：

(1) 激光加热能量的优化，避免加热能量造成被测样品产生相变：对于导热系数一般较低的液体材料和液体状相变材料的测试，激光加热能量与热扩散率测量精度是一对矛盾关系，即激光加热能量太小会使得样品背温信号太小而引起测量误差，如果激光能量太大又会造成样品表面温升太高产生相变造成测量误差。因此对于液体状相变材料测试必须进行激光加热能量优化，选择合适的激光加热能量。

(2) 样品体积的准确控制：被测液体样品厚度的准确测量非常关键，为了保证样品完整填充入样品容器，需要根据样品容器几何尺寸计算出合理的样品体积，并通过微量移液器来控制样品量。

(3) 透明液体的测量修正：如果被测液体存在透明性，在激光闪光法测试中需要根据吸收吸收进行修正才能得到准确的测量结果。

综上所述，闪光法并不是一种测量液体和相变材料热物理性能比较合适的方法，影响因素众多，测试过程繁杂，并存在很多问题及不足，对于未知液体和相变材料的热性能测试需要进行大量的实验选择和确认才能得到合理的测量结果。

## 5. 参考文献

略