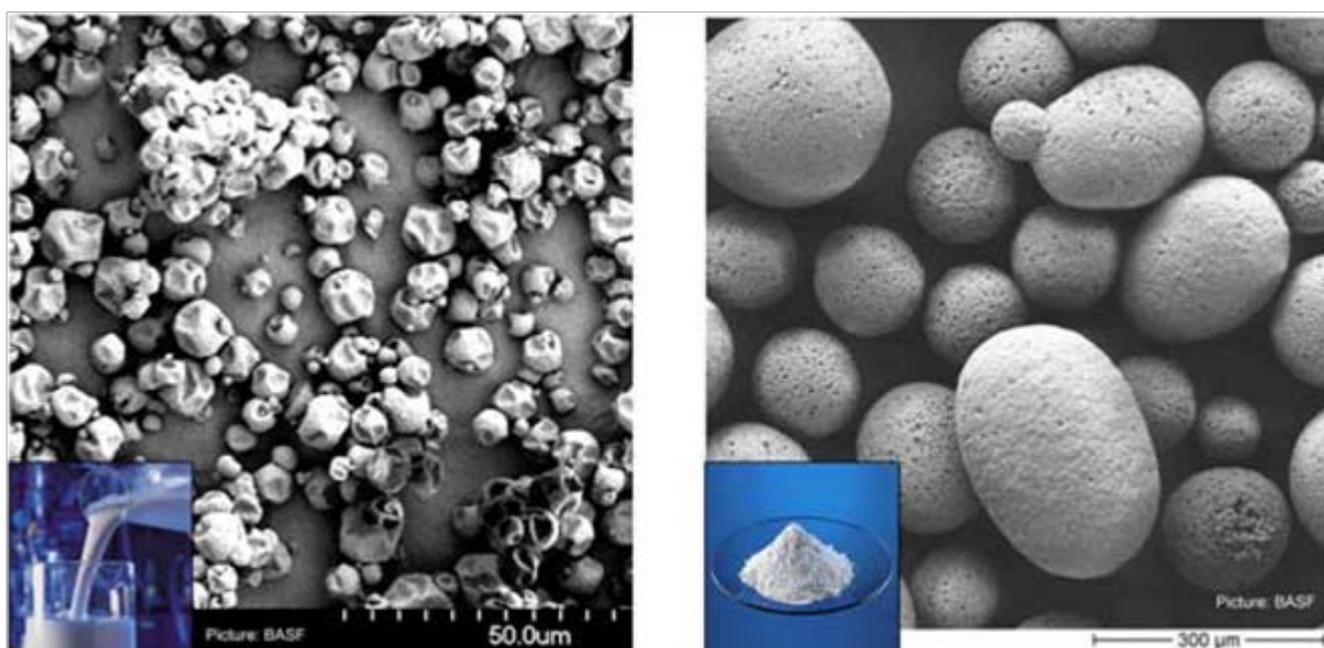


热分析测试技术应用——Application Note: 005

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

Measurement of the Thermal Diffusivity of Thermal Storage Phase Change Materials by Laser Flash Method——Part I: Test Technology



摘要：本文针对液体和粉体形式的蓄热型相变材料，介绍了激光闪光法在蓄热相变材料热扩散系数测试中应用研究以及各种典型液体材料和相变材料的验证试验结果。根据研究文献和验证试验结果证明激光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很难保证相应的测量精度。

关键词：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

相变材料在相变过程中吸收或者释放热量，利用相变材料的相变潜热来实现能量的储存，可以解决能量供需在时间和空间上不匹配的矛盾，有效提高能源利用效率，达到节能减排目的。利用相变材料的这一特点将其应用到建筑材料中，吸收和储存白天进入室内的太阳辐射热避免室内温度过高，夜间释放这些热量，把室内温度控制在人体舒适温度范围内，可降低建筑采暖和致冷的能源消耗，实现建筑节能的同时提高居住环境舒适度。

建筑用相变材料多为潜热型蓄热方式，这种方式的主要优势是在较小温度区间内具有较高的蓄热密度，它可以用于建筑的加热和冷却，并可以与其它被动系统或主动系统配合使用。

如图 1-1 所示，在建筑中所使用的各种相变材料通常被描述为多种相变复合材料的基材，其主要目的是保持相变材料的形状稳定或对其进行包封，特别是相变材料是液态形式时。目前国内外常用的相变复合材料基材的样品尺寸一般从几个毫米到几个厘米直到所谓的大尺寸块状尺度，如已经被用于建筑结构中的微胶囊封装相变材料，各种非工艺陶瓷材料，水泥或石膏板等，所用的相变材料不仅微胶囊封装了石蜡，而且还包含了浸注石蜡等形式，从而形成各种形式的建筑用相变材料。

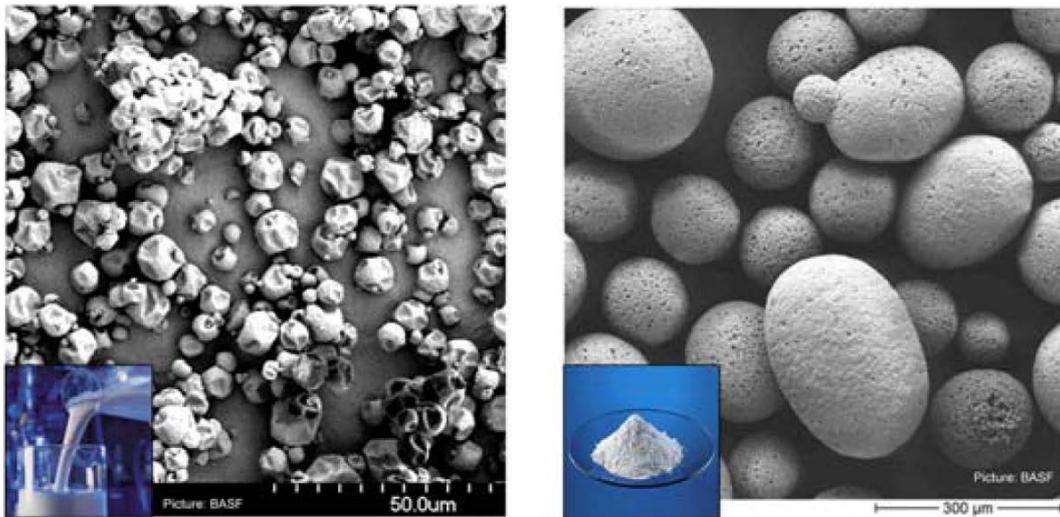


图 1-1 液体状和粉末颗粒状相变材料

这些相变材料的热物理性能给出了这些材料和复合材料的蓄热能力，但测试评价热物理性能则并不容易，特别是对于这些液体形状和粉末颗粒形状的相变材料而言，在采用目前传统实验室仪器进行测量时要十分小心，否则很难获得准确的测量结果。

本文针对液体和粉体形式的蓄热型相变材料，主要介绍了激光闪光法在蓄热相变材料热扩散系数测量中的应用，以及各种典型液体材料和相变材料的测量结果，并介绍了闪光法测试相变材料中的注意事项和存在的问题及不足。

2. 问题的提出

在激光闪光法中被测样品位于闪光灯和红外探测器之间，激光脉冲照射到样品的前表面，红外探测器测量样品背面的温升变化。通过数学模型来处理这个温升曲线从而测得被测样品的热扩散系数，将热扩散系数与样品材料的密度和比热容相乘得到相应的导热系数。

如图 1-1 所示液体状和粉末颗粒状蓄热相变材料，在微观尺度上由大量几十至几百微米尺度颗粒或胶囊构成，对于十几毫米的激光闪光法测样品宏观热性能而言则是均匀的。由此，液体状和粉末颗粒状蓄热相变材料的导热系数

测试就可以归结为液体和粉体材料的热性能测试。但由于液体和粉体蓄热相变材料的特殊性，在采用激光闪光法测试导热系数过程中会面临以下几个重要难题：

(1) 在激光闪光法测量液体和粉末颗粒状样品时，如液液和固液相变材料，被测样品在液液和固液相变过程中会发生明显的膨胀或收缩，如果不采取特殊措施，被测样品厚度将在测试过程中发生变化，会给测试结果带来巨大误差。

(2) 液体和颗粒状蓄热相变材料一般的导热系数较低，大多小于 1W/mK ，这就要求激光闪光法测试时一是尽可能减小样品厚度，二是加大激光脉冲功率，但对于低熔点相变材料而言则是一个相互矛盾的难题。

(3) 蓄热相变材料的相变温度一般较低，当激光脉冲照射在相变材料样品前表面时，很容易使得样品前表面温度升高 $1\sim 5^\circ\text{C}$ ，从而使得样品的激光照射区域产生软化或相变，进而改变样品整体性能的均匀性给测试带来严重误差。

(4) 许多蓄热相变材料都为透明或半透明材料，激光闪光法的测试过程很容易产生热传导之外的对流和辐射传热形式，就需要采用特殊手段进行规避和修正。

(5) 激光闪光法测试热扩散系数的前提条件是认为被测样品在测试过程中保持材料形态不变，即在测试过程中不能产生相变，因此对于蓄热相变材料相变过程中的热扩散系数测试则是激光闪光法无法解决的难题。

以上难题就是为什么对于液体材料大多使用特殊方法来测量热扩散系数，这些特殊方法包括同轴圆柱法和平行板法等稳态方法，瞬态法则主要有热线法。然而，为了避免液体测量中由于辐射和对流带来的影响，必须在这些方法中实施一些特殊技术手段条件，文献[1]给出了测量液体导热系数主要方法的综述。

3. 激光闪光法测试蓄热相变材料的改进

3.1. 激光闪光法测量液体热物理性能技术研究综述

尽管采用闪光法测试液体热物性存在上述困难，一些研究人员还是尝试了将闪光法应用于液体测量[2-7]。理论上闪光法可以作为一种有效的测量液体热扩散系数方法，这是因为通过使用热脉冲加热水平安装样品的上表面可以大大降低对流换热的影响。

Schriempf[2]是第一个开发特殊闪光法仪器致力于测量液体热扩散系数并成功应用到了液体水银，他用绝缘材料制成样品容器，液体表面覆盖透明石英板，就像闪光法基本方法一样测量液体样品背面的温度上升。然而他的方法不适应测量低导热液体，因为热量流经容器不可忽略，从而造成热流不再是一维热流。

Farooq 等人[3]提出了一个类似方法，基于一个外层钎焊到一环形中心间隔器的样品容器所构成的三层结构测试单元，采用这种样品容器测试水的热扩散系数。

Maeda 等人[4]还提出了一个特殊的测样品单元，其中的液体夹持在顶部和底部铂坩埚内形成一个三层的三明治结构，并使用三层分析计算模型来进行曲线拟合，同时基于透明体假设来进行修正。

Nishi 等人[5]研究了高温下激光闪光法测量熔融金属热扩散系数的可能性，为了做到这一点他们开发了一个简单的样品单元，并在理论上估计了在熔融金属界面上的辐射和传导热损失影响，这使得可以分析测量不确定度。他们的结论是所开发的激光闪光法测量装置可以测量熔融镍的热扩散系数以及测量不确定度为 $\pm 3\%$ 。

Coquard 等人[6]开发了一种有机玻璃空心圆筒构成的样品容器，在圆筒的顶部和底部由圆形铝板进行封闭，由此组成一种三明治结构样品进行闪光法测试，通过对背温测试曲线进行参数估计得到液体样品的热扩散系数。采用此方法对两种液体（水和乙醇）和一个糊状物质（聚丙烯酰胺凝胶）进行了测试，总的不确定度分析结果为小于 5% 。但从文献中看这种方法液体样品很厚将近有 7mm ，对于低导热液体样品测试会造成背温温升时间过长而带来一系列的误差因素。

总之，上述这些研究都是基于经典的闪光法，并假设通过特制样品单元或样品容器的热量传递仍然是一维热流，虽然这可能与实际情况不符。事实上，以上开发的测试设备是由几个具有可变热性能的部件组成，都会产生相应的边缘效应。这就是为什么使用他们的仪器测量液体样品时得不到准确液体热扩散系数的主要原因，就是因为热流不再是一维热流。

为了避免非一维热流情况，Tada 等人[7]提出了一种基于适当样品几何形状的方法，他们将液体夹在金属板和样品容器之间并测量前表面温度变化，从中获得液体的导热系数。他们的方法既不要求使用参考材料，也不需要测量样品厚度，因为液体样品层被视为半无限大厚，他们的方法成功测量了水和甲苯。Ohta 等人[8]使用一种几乎相同的方法来测量高温下高粘性液体的蓄热系数。然而，这些前表面闪光法都需要测量样品前表面温升并涉及到开发特殊测量设备，而这些恰恰很难实现。

根据上述文献报道和闪光法测试原理，要解决样品厚度变化和前表面物态变化对测量的影响无外乎以下几种途径：

(1) 在被测样品的测量区域内（脉冲激光照射区域和样品背面温度探测区域），设法保持被测样品厚度在温度变化过程中始终不变，而在被测样品的非测量区域（边缘位置处）留出样品膨胀空间。

(2) 采用夹层结构形式将被测样品夹持在中心位置，使得激光脉冲不直接作用在样品上，一方面避免激光直接穿过透明和半透明样品直达背温探测器形成干扰，二是固定样品厚度始终不变。

(3) 根据相变材料导热系数和厚度来优化激光脉冲功率，尽可能在得到满意背面温升曲线的同时，使得样品前表面不产生融化现象。

(4) 采用前表面测试技术，即激光照射被测样品前表面进行样品加热，同时在样品的前表面测量样品温度变化，而不是测量样品背面温度变化。

激光闪光法前表面测试技术是一种新出现的高速测试技术，特别适合高导热材料相变前后（熔融前后）的热扩散系数测量，因此这种方法目前主要用于金属熔融前后的高温热扩散系数测量，在较低导热系数的蓄热相变材料中还应用较少，所以本文将不对激光闪光法前表面测试技术进行介绍。

3.2. 特制样品容器用于激光闪光法液体测试

目前绝大多数激光闪光法测试都是采用前表面激光闪光加热和后表面测温方式，可以采用上述前两种途径制作特殊样品容器来进行液体和相变材料测试，文献[9,10]报道了为激光闪光法液体测试配备的一种特制样品容器。

这种为液体、浆料和微细颗粒材料的热扩散系数测量开发的特制容器，如图 3-1 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 50ul）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℃ 以下）和铂铑合金（适用于 1600℃ 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。

需要注意的是，在采用图 3-1 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。

4. 特制样品容器的考核

文献[9,10]报道了采用图 3-1 所示特制容器对一系列液体、膏状物和相变材料进行了测试，以验证和考核特制样品容器和相关测试方法的有效性。以下内容仅为文献[9,10]报道的测试内容和结果，其中有些内容并不完全代表相关材料测试过程中的真实情况，这里的介绍仅是作为激光闪光法液体热扩散系数测试考核内容的借鉴和参考，文献中很多关键技术细节和遇到的问题没有报道，本文后续篇幅将会展开进行说明。

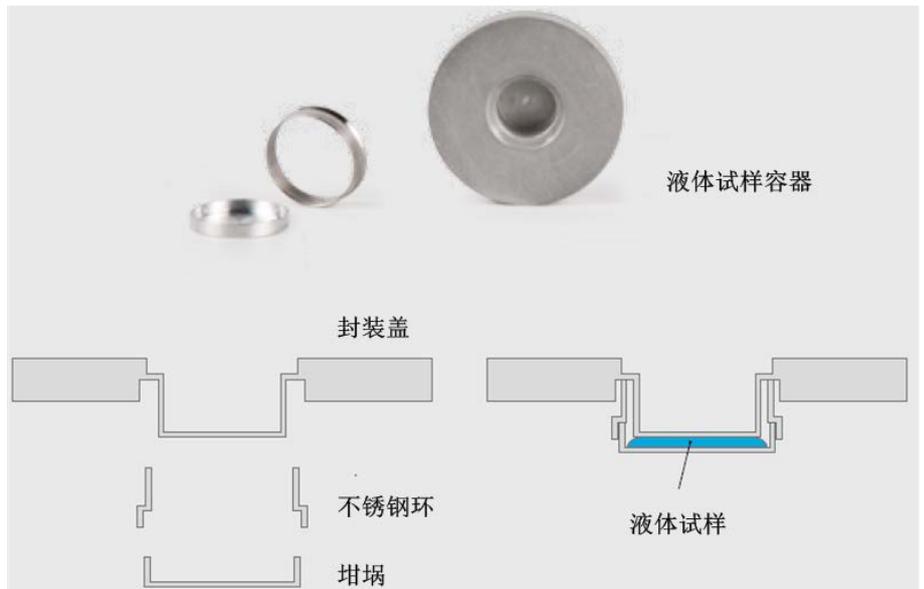


图 3-1 激光闪光法液体和粉体样品测试专用容器

4.1. 纯水的激光闪光法测量

在材料热分析和热性能测试技术中纯水常作为一种参考物质来检验测试方法的准确性，为了验证针对液体和粉体样品所做的特制样品容器和相应的测试程序，采用了三种不同尺寸的特制样品容器对纯水在 25~50℃ 温度范围内进行了激光闪光法测试，在每个温度点下分别进行了 5 次重复性测量，测试结果如图 4-1 所示，测试中纯水的密度和比热容数据采用了文献值，测试结果与纯水热扩散系数和导热系数文献值进行了比较以观察测试结果的准确性和重复性。

图 4-1 中灰色区域为纯水导热系数文献值范围，采用特制样品容器所进行的测试结果显示纯水的导热系数测试结果落在灰色区域内，热扩散系数和导热系数随温度升高略有增加，导热系数测试结果与文献值相差一般小于±2%。

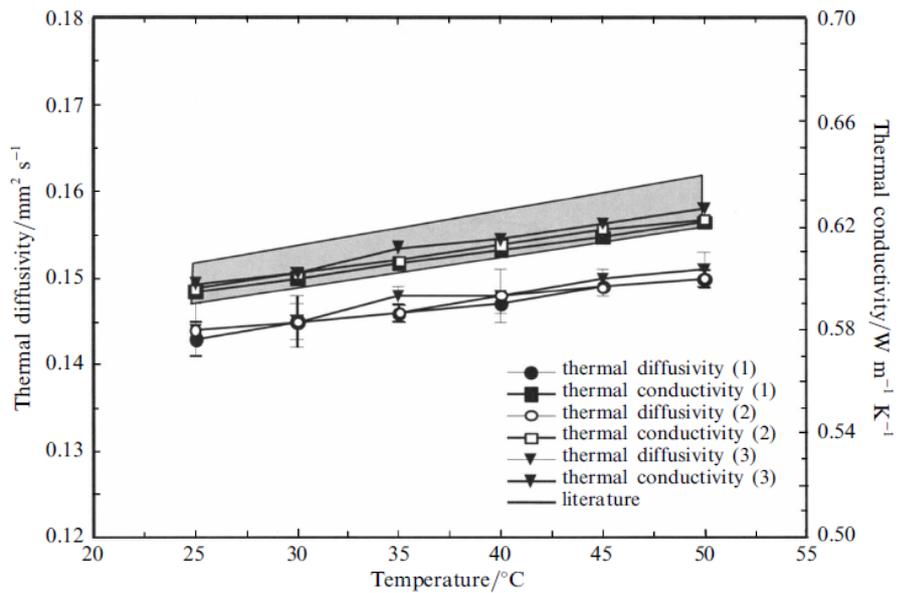


图 4-1 采用三种不同尺寸液体样品容器测量纯水热扩散系数和导热系数的结果

4.2. 乙二醇的激光闪光法测量

乙二醇也是常用考核热分析测试方法的参考材料之一，采用特制样品容器对乙二醇进行了测试，测试结果如图 4-2 所示。测试结果与文献值进行了比较，假设文献值的测量不确定度为 3%，并以此测量不确定度在图中绘制误差线。为了计算方便，导热系数计算中采用了文献所提供的密度和比热容数据，从所测量的热扩散系数和计算得到的导热系数可以看出测量值与文献值之间的偏差既远小于激光闪光法测量不确定度（约 5%），也小于文献值的测量不确定度。从乙二醇导热系数测试结果还可以看出随着温度的增加，乙二醇导热系数几乎呈线性缓慢增大，而热扩散系数则呈线性缓慢减小，这都表示了乙二醇热扩散系数和导热系数对温度的依赖性较弱。

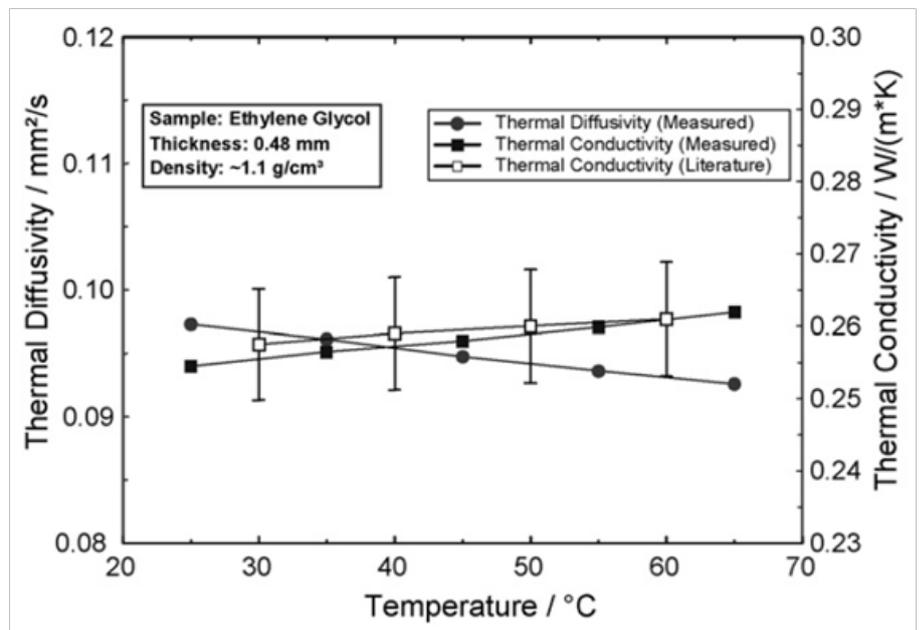


图 4-2 乙二醇热扩散系数和导热系数测试结果

4.3. 硅脂的激光闪光法测量

硅脂是一种常用的膏状物，其导热性能是硅脂的一个重要指标。采用特制样品容器对硅脂进行了测量，测试温度范围为 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，硅脂的热扩散系数、比热容和导热系数测试结果如图 4-3 所示。

硅脂通常用于真空应用和导热脂的制备，在后续的应用中一般将大量的无机粉添加到硅脂中。而在实际情况下，只有少量的无机材料添加到油脂中，这种添加剂的原因是其密度略高于硅脂的典型密度范围 ($0.8\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$)，在 24°C 室温下的硅脂糊状物密度测量值为 $1.136\text{g}/\text{cm}^3$ 。测量结果显示随着温度的增加热扩散系数缓慢下降，而比热容则缓慢增大，由此使得硅脂的导热系数在整个温度范围内几乎呈线性增长。

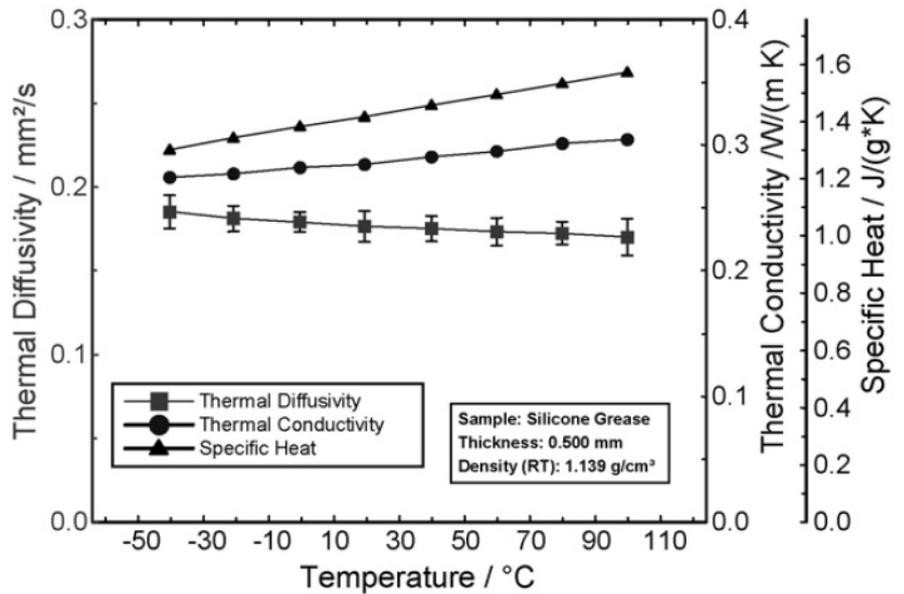


图 4-3 硅脂的热扩散系数、比热容和导热系数测试结果

4.4. 聚碳酸酯相变材料的激光闪光法测量

为了进一步验证特制样品容器的实用性，还对聚碳酸酯固液相变材料进行了激光闪光法测试，测试温度范围为室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。在室温下聚碳酸酯为非晶固体，在第一次加热超过玻璃化转变温度 (200°C 以上) 后聚碳酸酯会变软并最终成为液体。根据这种特性，在采用特制样品容器制作测试样品时，要先将固体聚碳酸酯样品放入坩埚内并进行加热，当加热到 200°C 时将封装盖压在坩埚上，然后冷却特制样品容器至室温再开始激光闪光法测试，这样制作被测样品的目的是为了确保坩埚和封装盖与聚碳酸酯样品之间有良好的热接触和样品端面平行度。最终所制的聚碳酸酯样品厚度为 0.55mm ，直径为 11mm 。

采用特制样品容器制成聚碳酸酯样品后，激光闪光法的测试结果如图 4-4 所示。

从图中可以看出，热扩散系数在室温 $\sim 130^{\circ}\text{C}$ 范围内呈近似线性的下降，在 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内热扩散系数发生明显的大幅度降低，这是由于聚碳酸酯玻璃化转变过程所引起的反应，在玻璃化转变过程中激光闪光法只检测到热扩散系数随温度变化只发生了轻微的改变，对温度变化并未有多少依赖性。

采用差示扫描量热仪对聚碳酸酯样品进行了比热容测试，从图 4-4 所示的测试结果可以看出比热容随温度几乎呈线性增大，在玻璃化转变时比热值产生较高的典型跃迁，然后继续随温度变化呈线性增大。

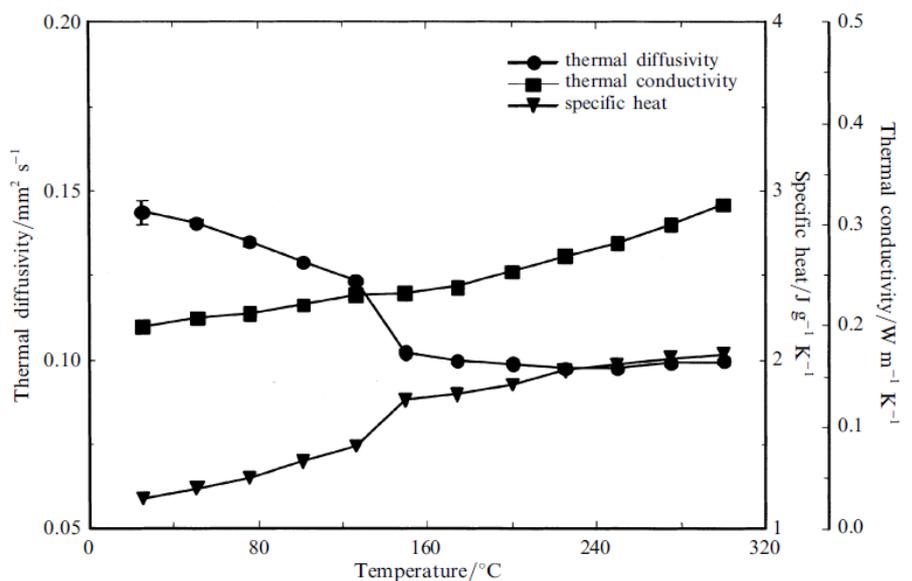


图 4-4 采用液体样品容器测量聚碳酸酯热扩散系数和导热系数的结果

在文献[9]中并没有提到聚碳酸酯密度随温度变化的测量，只是将聚碳酸酯导热系数测试结果呈现在图 4-4 中，测试结果显示随着温度升高导热系数持续增大，并没有受到玻璃化转变过程的太大影响。

4.5. 聚丙烯的激光闪光法测试

图 4-5 显示了 40~300°C 范围内采用差示扫描量热仪测量聚丙烯样品的表观比热容（比热容与相变焓重叠）随温度变化曲线，在温度变化初期比热容随温度升高而持续增大，在 120~210°C 范围内熔化热与比热容重叠，在此温度范围内结晶材料发生融化，融化过程中所引起的焓值变化在 77.5J/g 处进行了评估。为了进行热扩散系数和导热系数分析，需要对测试曲线进行线性内插以去掉额外的焓值变化，图中用直线表示。

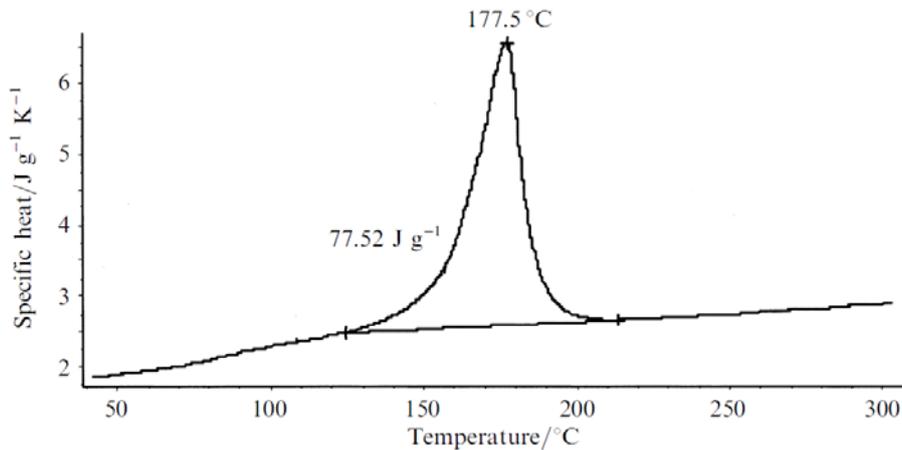


图 4-5 部分结晶聚丙烯表观比热容测试结果

图 4-6 显示了在室温~300°C 范围内聚丙烯样品的热扩散系数、比热容（插值后）和导热系数测量结果，从图中可以看到，热扩散系数逐渐下降到 120°C 后随着温度的进一步升高而略微的增大。比热容则在整个温度区间内都呈现出增加趋势，但在固态过程中比热容随温度增加速度较高。随温度变化的导热系数近乎为直线，这是这类半晶质热塑性材料的典型特征，在融化过程中导热系数会呈现轻微的下降。

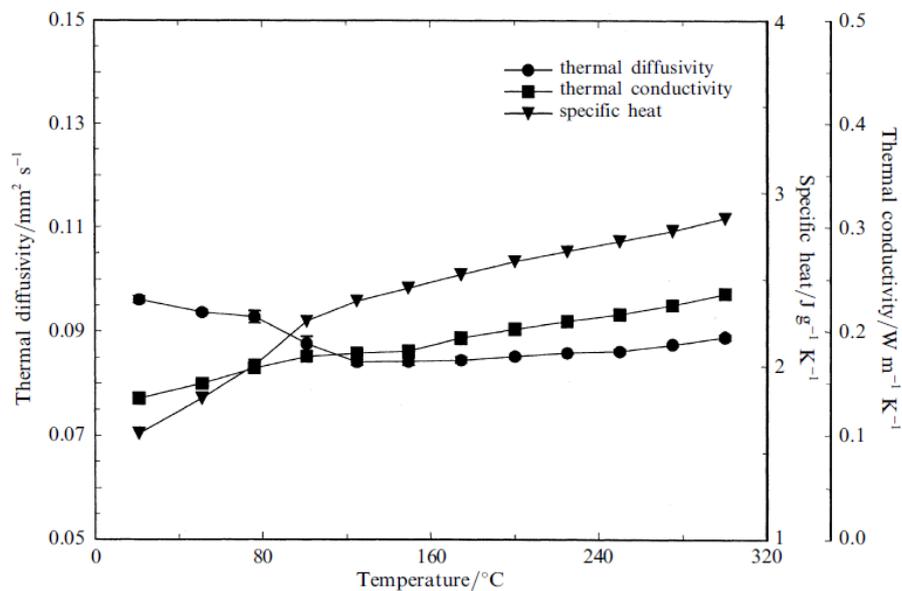


图 4-6 聚丙烯的热扩散系数、比热容和导热系数，样品厚度 0.55mm，宽度 11.00mm

4.6. 石蜡混合物的激光闪光法测试

图 4-7 显示了 -30~50°C 温度范围内石蜡混合物的热扩散系数和比热容测试结果，这些测试是在铂铑合金坩埚制成的样品容器上进行。测试结果显示出在 0~40°C 为宽泛的融化区间，在表观比热容测试结果中可以看到熔融过程为重叠的吸热效应（实心直线），在该温度范围内进行插值所得到的熔融热不会对比热容产生影响。

从图中可以看出,表观热扩散系数测试结果显示在 $-30\sim 20^{\circ}\text{C}$ 范围内呈现出一个衰减过程,然后随温度逐渐增加,在温度达到 35°C 后表观热扩散系数趋于恒定。

然而,在实际测试中要考虑相变区域的测量,即考虑熔融过程中的测量,这点至关重要,这主要是用于分析激光闪光法测试结果的瞬态传热方程在相变区域不再有效。在熔化/凝固过程中,考虑到焓变化的影响,它必须通过一个附加技术来进行扩展,这种熔化/凝固通常发生在闪光源的加热时刻和样品达到最高温度后的降温时刻。利用所开发的瞬态传热方程数值解法可以考虑这种效应,考虑到测试中的三层样品结构,这样的解决方案可能非常复杂。在这项工作中使用的另一种解决方案是在不同的闪光脉冲能量下进行测试,从而在样品内形成不同的温升,然后将结果外推到零脉冲能量,从而使热扩散系数的计算不受熔化/凝固的影响。

分别在 0°C 和 25°C 下采用不同闪光脉冲加热能量对石蜡混合物进行了测试,测试结果如图 4-8 所示。从图中可以明显看出表观热扩散系数与脉冲加热能量几乎呈线性关系,在热焓变化较大的熔化温度范围内(25°C),表观热扩散系数与脉冲能量的依赖性较大,而在热焓变化较小的熔化温度范围内(0°C),这种依赖性较弱。

图 4-8 中还显示了使用一阶多项式对测试结果进行非线性回归的外推结果,从外推结果可以看出,实测数据与这个线性逼近吻合在实测数据散度中,在所有的相变区域内都可以相似的逼近计算。

通过外推到零脉冲能量所得到的热扩散系数结果在图 4-7 中显示为修正的热扩散系数,由此可以看出,在对脉冲能量影响进行修正后,热扩散系数在熔化范围内随温度变化几乎呈线性下降。

利用修正后的热扩散系数和比热容(在熔化过程中不发生重叠焓变化)计算石蜡混合物导热系数中,同时考虑了熔化过程中的密度变化,由此得到图 4-9 所示的导热系数结果。可以看出导热系数在 $-30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 温度范围内逐渐降低,而在在相变过程中导热系数下降速率变缓,在全熔融区中导热系数得到接近恒定值。

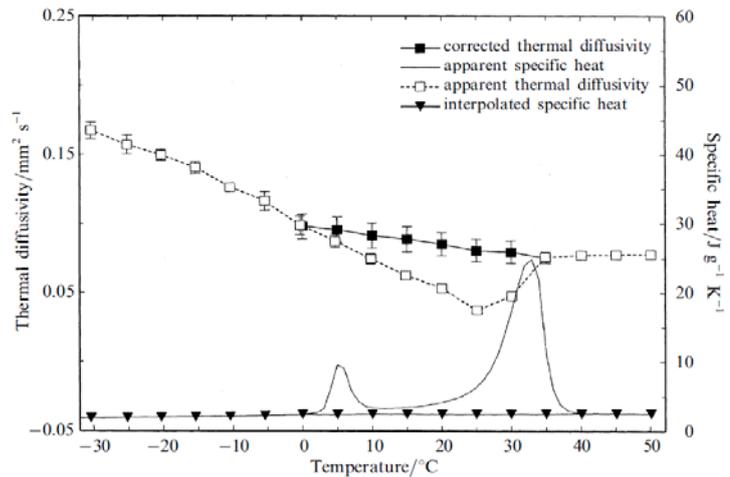


图 4-7 石蜡混合物表观热扩散系数和表观比热容测试结果,样品厚度 0.506mm ,在 35°C 时的密度为 0.757gcm^{-3}

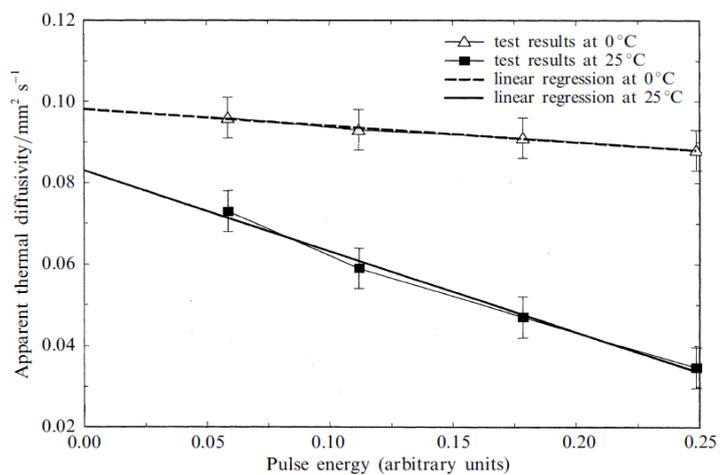


图 4-8 在 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 范围内石蜡混合物表观热扩散系数随闪光加热能量的变化,同时显示了测试结果的线性逼近趋势

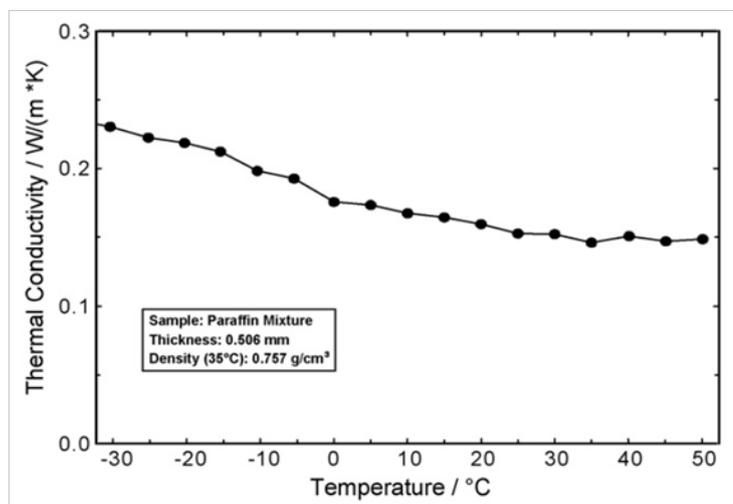


图 4-9 在温度 $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内的石蜡混合物导热系数计算结果

5. 试验分析和验证

采用文献[9,10]报道的特制样品容器进行激光闪光法液体测试过程中，还存在很多影响因素并未有报道，以下对图 3-1 所示的用于液体的特制样品容器在激光闪光法测试过程中的影响因素进行分析。

5.1. 样品中空气隙的影响

为了评估测量不确定度，Coquard 等人[6]对可能导致测量误差的参数进行了分析，分析结论是样品厚度的正确测定和特制样品容器的严格灌装是关键参数，如果空气在样品所占比例为 1.25% 就意味的测量结果误差为 15.4%，因为这个空气层将成为热传导通道上的一个热障。

5.2. 金属样品容器的影响

图 3-1 所示的用于液体样品的特制样品容器材质是纯铝或铂铑合金 (Pt90Rh10)，其导热系数为 237 W/mK 和 38W/mK，与被测液体样品导热系数范围 (0.15~0.6W/mK) 相比这是一个非常高的导热系数值。然而特制样品容器在坩埚与封装盖之间提供了一个侧面空气间隙，这个侧面空气间隙的热阻足够大于比被测液体样品的热阻，由此使得特制样品容器上的热传递最小化。同样情形也发生在封装盖接触面上，虽然接触面并未压力加载，但接触热阻还是会远大于液体样品热阻，也就是说特制样品容器对测试结果的影响已经最小化了。但是毕竟样品容器是由高导热金属制成，瞬态激光热脉冲加热液体样品前首先加热的是三层结构样品的顶部金属表面，热量一方面会继续前行加热液体样品，同时热量还会沿着样品容器壁产生散热线性，由此造成加热液体样品上表面的热流分布并不均匀，这是一个重要测量误差源。

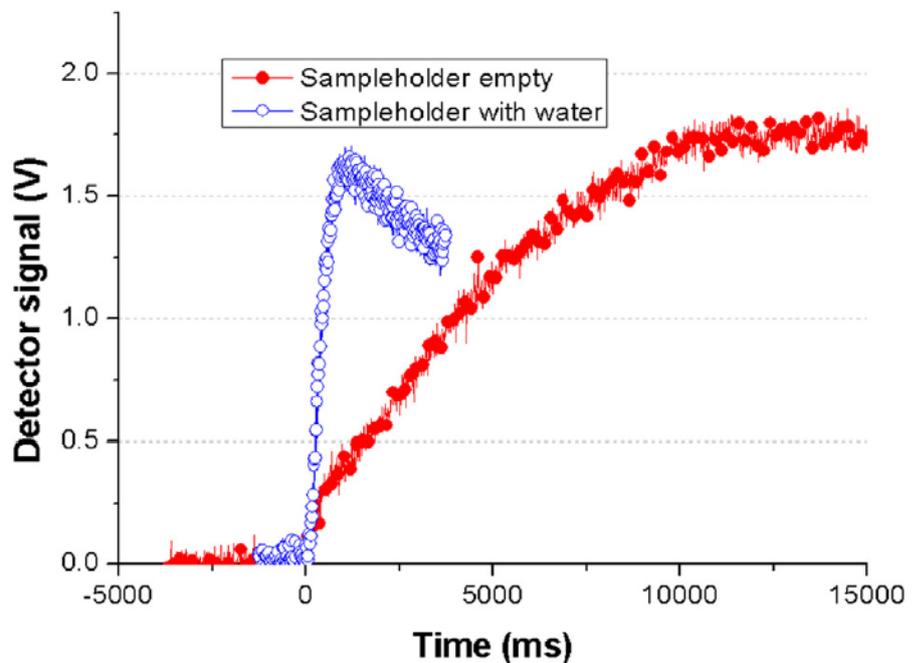


图 5-1 激光闪光法测量空载和有水样品容器时的探测器信号

Delgado 等人分别对空载的特制样品容器和装有水的特制样品容器进行了测试[11]，两个测试结果的比较如图 5-1 所示，当样品容器空载时的背温信号响应会更长。在选择测试软件中时间范围进行计算时，重要的是数据采集时间应该很短以避免样品容器的贡献。由此可以得到一个重要的信息就是采用高导热金属材质样品容器时，数据采集时间尽可能越小越好，但对于导热系数普遍较低的液体和相变材料而言，背温变化十分缓慢，数据采集实际势必较长，这显然会造成样品容器散热的严重影响。

由此可以看出，样品容器的设计需要接触液体样品的两个上下表面导热系数越大越好，以保证激光脉冲热量能快速加热液体样品并使得液体样品背面温度变化有效的传递出去。另一方面需要样品容器侧壁材质的导热系数越小越好，这样可以避免热量向容器四周散热。总之，这是一个相互矛盾的命题，至于样品容器侧壁热损到底对测量结果有多大影响，可以采用有限元模拟分析进行准确评价。从这方面可以看出，就像激光闪光法不太适合刚性固体低导热材料测试一样，采用图 3-1 所示特制样品容器进行激光闪光法热扩散系数测试，并不一定适用于低导热特性的液体和相变材料。

5.3. 样品的准备

为了采用激光闪光法设备测量固体样品，一般首先要先建立真空，然后充入惰性气体氮气。然而，当这一程序应用到液体测试时，一旦达到蒸汽压，测试设备腔体内的真空和减压会导致样品中的水分蒸发，这可以通过真空前后的样品称重进行检查。因此，在对液体样品进行最终测试时，需要省略掉真空过程，而通过较长时间气体置换来建立氮

气气氛环境。

样品制备时要在特制样品容器的外表面上均匀涂覆石墨以增加激光能量的吸收，并保证样品的所有部分都具有相同吸收量。由于激光照射是的样品前表面温度可以达到很高值，所以知道这个温度的上限非常重要，以避免被测样品出于相变阶段，样品为水的情况下必须避免蒸发。

另外，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。由此可见在激光闪光法液体热扩散系数测试中，对样品的制作和测试要十分的小心，试样过程十分精密。

5.4. 液体样品特制容器的进一步试验验证

Delgado 等人采用图 3-1 所示的液体样品特制样品容器[11]，在激光闪光法设备上对三种液体（蒸馏水、正十六烷和甘油）进行了热扩散系数测试，测量结果如图 5-2 所示，图中所显示的测量值为五次激光脉冲测试热扩散系数和温度结果的平均值，图中还显示了与参考值相比的标准偏差。对于蒸馏水样品，最大测试误差为 7.87%，测试正十六烷的最大误差为 4.31%，测试甘油时的测试误差最大达到了 15.38%，蒸馏水、正十六烷和甘油的参考值分别来自文献。由此可见，采用特制样品容器进行激光闪光法热扩散系数测试并没有达到文献[9,10]所描述的准确度和重复性精度。

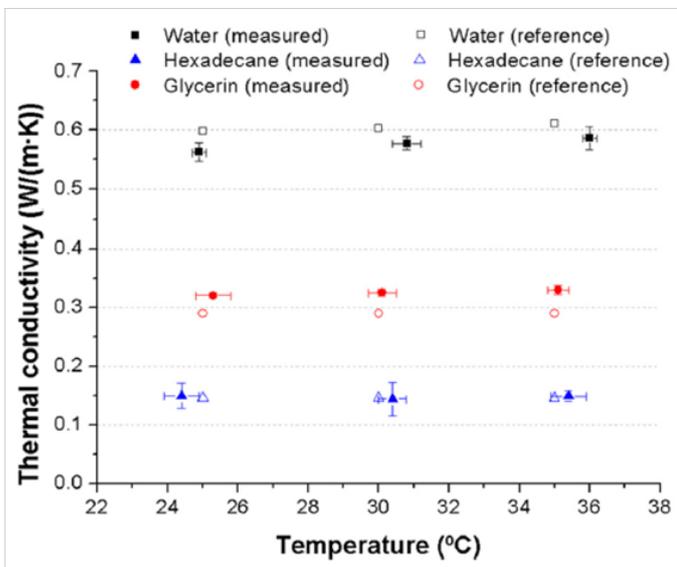


图 5-2 三种液体导热系数测试结果及与参考值的比较

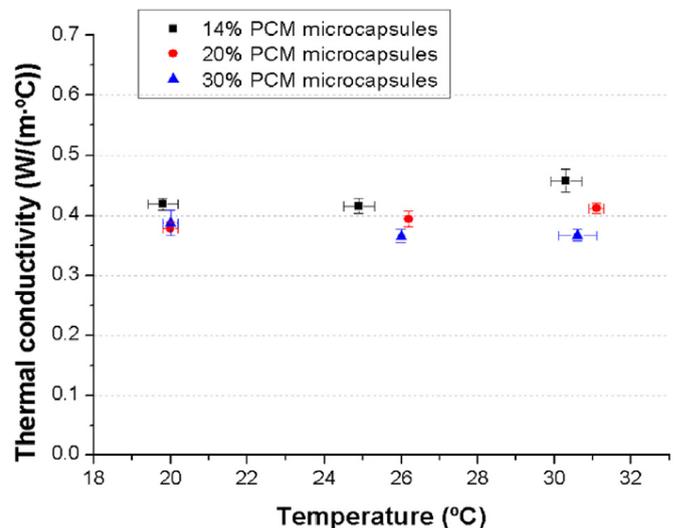


图 5-3 不同微胶囊质量分数 14、20 和 30% 时的导热系数测试结果

根据测试设备软件所提供的三层测试模型计算得到样品的热扩散系数，图 5-3 显示了 PCM 微胶囊质量分数分别为 14%、20% 和 30% 时的相变材料浆料的导热系数数值。在 20℃ 时所得到的测量结果被认为并不可靠，这是因为即使激光脉冲造成样品温度一个非常小的增加也会导致比热容的突然改变（相变区在 20~24℃ 之间），这种方法规定比热容是恒定的，否则计算得到的测试结果可能是无效。因此，如果留意 25~30℃ 范围的数据，就可以观察到，在温度升高时 PCM 浆料的导热系数应该稍有增加。

必须指出的是，PCM 微胶囊质量分数的增加会导致导热系数降低，这种行为是预期的，这是因为石蜡的导热系数比水低。另外与温度为 30℃ 的水相比，质量分数为 14、20 和 30% 的 PCM 微胶囊浆料分别都经历了 24、32 和 39% 的还原。

6. 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研究文献报道，可以得出以下结论：

(1) 由于受到闪光法测量原理的限制，闪光法只能测量相变材料相变前后的热扩散系数，对相变过程中的热扩散系数根本无法测量，或测量结果完全不正确。

(2) 尽管为闪光法液体热扩散系数测量开发了各种形式和材质的特制样品容器，但都有各自的局限性，有些适合低导热材料，有些适合于高导热材料，这对实际应用有很大限制并影响测量精度。

(3) 对于液体和相变材料而言，闪光法测试过程中的样品制备要求十分精细、准确定量灌装和严格控制样品厚度，

同时要避免样品中形成气泡等空气隙，否则会对测量结果带来严重影响。

(4) 样品容器侧壁材质侧面热损的影响并未进行深入的研究，对于低导热液体和相变材料测试侧壁热损很可能是影响测量精度的重要因素之一。

(5) 激光能量需要优化，或进行一系列不同激光能量下测试来进行外推，避免前表面温升引起样品前表面发生相变，使得闪光法测试相变材料十分的繁琐。

(6) 在样品厚度固定不变的前提下，要结合激光脉冲能量来对脉冲时间进行优化，避免加热时间过长所带来的对流和辐射传热的影响。

(7) 为了获得液体和相变材料的导热系数，除了用闪光法测试热扩散系数之外，还需要对比热容和密度随温度变化进行单独测量，整个测试过程复杂繁琐。

由此可见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很难保证相应的测量精度。

7. 参考文献

(1) B. Le Neindre, Mesure de la conductivité thermique des liquides et des gaz, in : Techniques de l'Ingénieur, Mesures et contrôle (Tech. ing., Mes. contrôle), vol. RC3, noR2920, 1996, pp. R2920.1–R2920.21

(2) J.T. Schriempf, A laser flash technique for determining thermal diffusivity of liquid metals at elevated temperatures, Rev. Sci. Instr. 43 (1972) 781–786.

(3) M.M. Farooq, W.H. Giedt, N. Araki, Thermal diffusivity of liquids determined by flash heating of a three-layered cell, J. Thermophys. 1 (1981) 39–54.

(4) Y. Maeda, H. Sagara, R.P. Tye, M. Masuda, H. Ohta, Y. Waseda, A high-temperature system based on the laser flash method to measure the thermal diffusivity of melts, Int. J. Thermophys. 17 (1996) 253.

(5) T. Nishi, H. Ohta, H. Shibata, Y. Waseda, Evaluation of the heat leakage in the thermal diffusivity measurement of molten metals by a laser flash method, Int. J. Thermophys. 24 (2003) 1735–1751.

(6) Coquard, R., and B. Panel. "Adaptation of the FLASH method to the measurement of the thermal conductivity of liquids or pasty materials." International Journal of Thermal Sciences 48.4 (2009): 747-760.

(7) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki, E.Y. Eguchi, Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids—application to low thermal conductivity liquids, Rev. Sci. Instr. 49 (1978) 1305–1314.

(8) H. Ohta, H. Shibata, A. Suzuki, Y. Waseda, Novel laser flash technique to measure thermal diffusivity of highly viscous liquids at high temperature, Rev. Sci. Instr. 72 (2001) 1899–1903.

(9) Blumm, Jürgen, and André Lindemann. "Characterization of the thermophysical properties of molten polymers and liquids using the flash technique." High Temp. High Press 35.36 (2003): 627.

(10) Blumm, J., A. Lindemann, and S. Min. "Thermal characterization of liquids and pastes using the flash technique." Thermochimica acta 455.1 (2007): 26-29.

(11) Delgado, Mónica, et al. "Experimental analysis of the influence of microcapsule mass fraction on the thermal and rheological behavior of a PCM slurry." Applied Thermal Engineering 63.1 (2014): 11-22.