

耐火材料热物性的闪光测定法

葛山 赵惠忠 刘志强 尹玉成

武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室 武汉 430081

摘要 较详细地介绍了用闪光法测量材料热物性的原理、特点及测试过程中对热物性指标的影响因素和技术要求,并简述了使用该方法产生误差的原因、修正方法及减小误差的途径。

关键词 耐火材料,热扩散系数,比热,热导率,闪光法

耐火材料作为服务于高温工业的结构功能材料,其热物性指标(热扩散系数、热导率、比热和热膨胀系数等)直接影响到高温设备的安全性和使用寿命。同时热物性对于耐火材料的热工计算,结构与性能关系的确定,高温材料的选择和比较都十分重要,且是求解热传导方程的前提。

目前,在已建立的各种测试材料热物性的方法中,根据其传热特点大致可归纳为稳态法(如平板热流法)和非稳态法(如平行热线法、热阻法)^[1-2],但这两种测试方法均存在一定的局限性,即不能测高热导材料、导电材料和含碳材料的热导率,且测试时间长(尤其是温度较低时),测试范围窄(在 $2 \sim 25 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 以内)。用闪光法^[3]测定材料的热扩散系数(由此可计算得出材料的热导率),具有测量范围广,测试温度高,速度快的优点,且测量可以在空气、惰性气体或真空环境下进行,目前,已成为非稳态法中应用最广泛和最受欢迎的方法。闪光法是由美国学者 Parker^[4-6]首先提出来的,它的有效性已得到科学界的普遍承认,且常以闪光法测得的热物性数据作为其他方法的参考标准。本文结合武汉科技大学于2004年购置的型号为 FLASHLINE™ 5000 的激光导热仪(也称闪光法热扩散仪),较详细地介绍了测量材料热物性(主要测热扩散系数、热导率、比热)的原理、特点、方法及测试过程中的注意事项。

1 闪光法测定原理

1.1 测定热扩散系数

闪光法测量热扩散系数的工作原理为:当非常短的脉冲能量均匀地照射在一个小的圆片试样的前表面时,用快速响应的固体光学探测器及高速数据采集系统记录下其后表面随时间变化的温升过程(其工作

原理图见图1),然后由圆盘试样后表面温升达到最大温升值一半所需要的时间(也称温升时间半值法)即可用式(1)计算出试样的热扩散系数 α :

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{P^2 t_{1/2}} = 0.13879 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

式中: α 为热扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $t_{1/2}$ 为试样后表面温升达到最大温升值一半所需要的时间, s; L 为试样的厚度, mm。

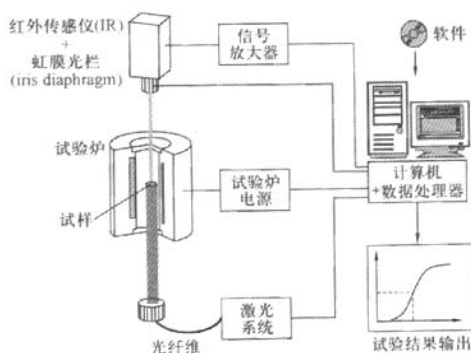


图1 闪光法工作原理图

图2为在试样前表面受一个脉冲激光照射后,试样后表面的瞬间温升曲线。通过图2可算出(1)式中的 $t_{1/2}$ 。

1.2 测定比热

若用一个已知比热容的试样作为参考试样,在和待测试样的表面都涂上吸收率相同的极薄涂层(一般用胶体石墨),分别进行同样的闪光加热,测出各自的最大温升及表征激光能量大小的信号,然后根据能

* 葛山:男,1951年生,高级工程师。
E-mail: geshans@163.com
收稿日期:2007-04-27
修回日期:2007-07-02

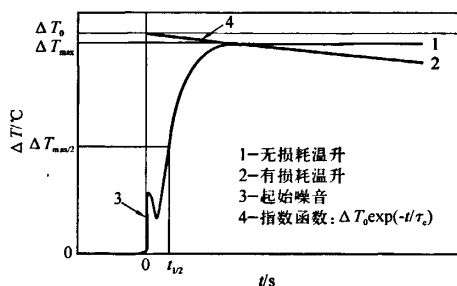


图2 温升-时间曲线

量平衡原理等式(2)得出待测试样的比热容 C_{px} :

$$C_{px} = \frac{C_{ps} \cdot m_s \cdot \Delta T_s}{m_x \cdot \Delta T_x} \quad (2)$$

式中: ΔT 为试样受激光辐照的最大温升, K; m 为试样质量, g; C_p 为比热, $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$; 下标 s 和 x 分别表示标准试样和待测试样。

用此法测定比热, 具有试样小, 速度快的优点。但要使比热测定准确, 设备必须满足以下要求:

①激光能量的重复性要求尽量一致(而在多试样激光仪中, 标准试样和待测试样的辐照测量时间间隔很短, 因而受外界的影响很小); ②温度响应探测器在很短的间隔时间内保持其灵敏性且无漂移, 无增益改变; ③标准试样和待测试样必须在非常相近的条件(同时性和测试的温度条件)下测定, 按仪器的要求炉内温度波动要小于 $0.01 K \cdot s^{-1}$, 并且选择的标准试样和待测试样的比热应尽可能相近; ④为使标准试样和待测试样有同样的吸收能量的能力, 要在试样的表面喷涂或溅射一层非常薄的、规则的石墨或其他高附着性的涂层, 使标准试样和待测试样有相同的表面效果。

1.3 测定热导率

若已知材料的体积密度, 则当用闪光法测得材料的热扩散系数和材料的比热后, 可根据式(3)计算出材料的热导率:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (3)$$

式中: λ 为热导率, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$; α 为热扩散系数, $cm^2 \cdot s^{-1}$; C_p 为比热, $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$; ρ 为材料的体积密度, $g \cdot cm^{-3}$ 。

2 影响测量值准确性的因素

2.1 试样的尺寸

测试的典型试样一般为经精细加工的直径为 10 ~ 12.7 mm, 厚为 0.5 ~ 5 mm 的薄圆片(最佳厚度取决于所估计的热扩散数量值)。由(1)式可知, 试样

的热扩散系数与试样厚度的平方成正比, 因此要精确测试样的厚度, 厚度测量误差应控制在 0.2% 以内, 试样厚度的均一性应 < 1.0%。

2.2 试样的个数

对于均相材料, 可由 1 ~ 2 个试样测得结果, 每个试样每个温度点应得出至少 3 个结果进行计算。在一个大的温度范围测定时, 要测得每个试样的 2 个厚度, 一个是高温的, 一个是低温的, 至少交叉 2 个测定点(便于对照)。对于非均质材料(如耐火材料), 应有从同一块材料上切出的 6 个试样, 以保持材料变化的真实性, 因为最大温升是试样背面的信号导出的, 而这些信号大部分是由材料中热扩散系数最大的组分贡献的, 只有多个试样的测试结果才有代表性。

3 提高测量精确性的途径

闪光法已广泛用来测量不透明材料的热扩散率, 但对于半透明介质, 如多孔材料、陶瓷、玻璃、纤维及硼硅酸盐等材料, 则需考虑介质内的辐射换热。为此, Mailliet 等^[7]和 Hahn 等^[8]分别分析了闪光脉冲法测量半透明介质热扩散率的误差, 并用三流热模型计算了未加涂层的吸收和各向同性散射介质内瞬间闪光入射引起的温度响应后认为: 若入射面能吸收更多的能量, 将使试样背面的温度响应更为显著。因此, 在测试前经常在被测试样的人射面上涂一层薄薄的最好是黑色的具有强吸收性的涂层。此涂层应足够致密, 以阻止激光射线和可观察波长段热辐射的穿透, 并在高温阶段能够抵抗激光脉冲加热而不融化和蒸发; 且涂层应不和试样发生反应。涂层厚度应该在满足上述条件下尽可能薄。适用于许多陶瓷材料的涂层有碳蒸发、碳溅射或胶体石墨喷补的涂层。如果被测试样本身在高温下易与碳反应, 则可用铂、金或镍等金属涂层来代替碳涂层。

4 测试步骤

激光导热仪的测试步骤如下:

(1) 试样通过切割、磨平加工成圆片状, 用游标卡尺测量直径, 用千分尺和精密测厚仪测试试样的厚度(5次测量的平均值); 用酒精擦拭标样和待测试样后, 在其表面上分别喷涂上一层均匀的胶体石墨, 待石墨干后把标样和试样一起放入载物台(见图3)的指定位置上, 再将载物台置入炉内。

(2) 打开测试软件, 进行温度范围和脉冲能量参

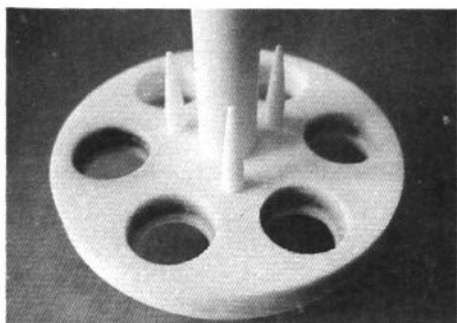


图3 FLASHLINE™ 5000 激光导热仪的载物台

数的设置后,打开真空泵,通入高纯氩气或高纯氮气,再点击软件界面上的“测试”按钮开始测量。FLASHLINE™ 5000 可从室温到 1 600 °C 测量任一点热扩散系数和热导率,标样测试完后自动测量下一个试样,直至其余 5 个试样全部测量完毕。

(3)在分析软件中导入标样和试样测试数据,选择好数学模型后计算机自动进行数据分析,可迅速获得热扩散系数、比热和热导率。

(4)关上测量仪和电脑,待炉温降到 30 °C 以下后关闭电源。

5 升温时间半值法的适用条件及其计算

升温时间半值法的适用条件如下:与传热特征时间相比,激光脉冲持续时间要短(加热脉冲的最大值一半处的宽度 $FWHM < 0.01t_{1/2}$);激光脉冲应对试样前端均匀加热;激光脉冲加热后,测量过程中试样应与外界绝热(试样热损应减少到可忽略不计,否则应对热损影响予以修正);试样应规则(几何结构)且均匀;试样对激光脉冲与热辐射均不传导(不透明,不透光)。

如果满足以上条件,则热流变为一维形式,试样背面的温度变化遵循式(1)。计算时,先确定基线和最高温升,得出温度变化 ΔT_{max} ,再确定从起始脉冲开始到试样背面温度升高至最高温度的一半($\Delta T_{1/2}$)时所需的时间,也就是 $t_{1/2}$ 。然后通过式(1)计算热扩散系数 α 。

在远离室温的温度下,需考虑对厚度 L 进行校正,因为热膨胀随着温度在变化。例如,一种线热膨

胀系数为 $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的材料,在 1 000 °C 时厚度 L 会增大 1%,且在未进行校正时,其实际值会比测定或计算的值大 2%。同理,在远离室温的温度下,材料的体积密度也会随着温度发生变化,如需要精确的结果,也要考虑对体积密度进行校正。

6 仪器的校准与确认

闪光法本身是一种绝对的方法,因此它不需要进行校准,然而实际的测量过程本身具有随机和系统误差。因此,需对设备性能进行确认,并评估这些误差对数据的影响程度。这可以通过测量一种或几种已知热扩散系数的材料(如电解铁、阿姆克铁、POCOAXM - SQA 石墨、OFHC 无氧高导铜、HP 铜等)来实现。

7 结语

用闪光法测试材料的热物性,具有测试范围广,测试温度高,测试准确,速度快的特点,正越来越广泛地使用在各个领域。

参考文献

- [1] 何燕,刘丽,马连湘.用稳态法测量轮胎橡胶复合材料的热导率.特种橡胶制品,2004,25(5):50-52
- [2] 阎秋会,刘志刚,阴建民.瞬态热线法测量流体热导率的实验研究.西安建筑科技大学学报,1997,29(3):322-325
- [3] 陈则韶,葛新石,顾毓沁.量热技术和热物性测定.北京:中国科学技术大学出版社,1990
- [4] 彭担任,周福宝,胡兰文,等.煤炭质量热容测试分析.中国矿业大学学报(自然科学版),2000,29(1):89-92
- [5] Parker W J, Jenkins R J, Butler C P, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and conductivity. Journal of Applied Physics, 1961, 32(9): 1679-1691
- [6] Maillet D, Moyné C, Remy B. Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by flash method. International Journal of Heat and Transfer, 2000, 43(21): 4057-4060
- [7] Maillet D, Andre S, Degiovanni A. Les erreurs sur la diffusivité thermique mesurée par méthode flash confrontation théorie - expérience. Journal de Physique III, 1993, 3(4): 883-909
- [8] Hahn O, Raether F, Arduini - Schuster M C, et al. Transient coupled conductive/radiative heat transfer in absorbing, emitting and scattering media: Application to laser-flash measurement on ceramic materials. Int J Heat Mass Trans, 1997, 40(3): 689-698

耐火材料热物性的闪光测定法

作者: 葛山, 赵惠忠, 刘志强, 尹玉成
作者单位: 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081
刊名: 耐火材料 ISTIC PKU
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2008, 42(1)

参考文献(8条)

1. 何燕;刘丽;马连湘 用稳态法测量轮胎橡胶复合材料的热导率[期刊论文]-特种橡胶制品 2004(05)
2. 阎秋会;刘志刚;阴建民 瞬态热线法测量流体热导率的实验研究 1997(03)
3. 陈则韶;葛新石;顾毓沁 量热技术和热物性测定 1990
4. 彭担任;周福宝;胡兰文 煤炭质量热容测试分析[期刊论文]-中国矿业大学学报(自然科学版) 2000(01)
5. Parker W J;Jenkins R J;Butler C P Flash method of determining thermal diffusivity, hert capacity and conductivity 1961(09)
6. Maillet D;Moyne C;Remy B Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by flash method 2000(21)
7. Maillet D;Andre S;Degiovanni A Les erreurs surla diffusivite thermique mesuree par method flash confrontation theorie-experience 1993(04)
8. Hahn O;Raether F;Arduini-Schuster M C Transient coupled conductive/radiative heat transfer in absorbing, emitting and scattering media:Application to laser-flash measurement on ceramic materials 1997(03)

本文读者也读过(10条)

1. 邱萍, 孙建平, 段宇宁 激光闪光法测量材料热扩散率标准装置的研制[会议论文]-2007
2. 葛山, 尹玉成, 刘志强, 肖继明 高炉炭砖导热系数的测定[期刊论文]-炼铁2008, 27(2)
3. 孙建平, 刘建庆, 邱萍, 李晓苇 激光闪光法测量材料热扩散率的漏热修正[期刊论文]-计量技术2008(1)
4. 王昆林, 刘子臣, 高立模, 朱箭 非稳态闪光法测量不良导体热导率光电系统的改进[期刊论文]-物理实验 2002, 22(6)
5. 刘建庆, 孙建平, 陈跃飞 非稳态法测量材料热扩散率方法综述[期刊论文]-计量技术2009(12)
6. 唐大伟, 荒木信幸, 早川泰宏 应用激光闪光法测定半导体融体的热扩散率[会议论文]-2003
7. 刘雄飞, 傅友君, 薛健, LIU Xiong-fei, XUE Jian, FU You-jun 闪光法测定半透光物质热扩散率[期刊论文]-中南工业大学学报(自然科学版)2000, 31(6)
8. 葛山, 尹玉成, GE Shan, YIN Yu-cheng 激光闪光法测定耐火材料导热系数的原理与方法[期刊论文]-理化检验-物理分册2008, 44(2)
9. 刘玉英, Thomas Kabayabaya, 张欣欣, LIU Yuying, Thomas Kabayabaya, ZHANG Xinxin 闪光法测量半透明材料热扩散率的理论研究[期刊论文]-北京科技大学学报2006, 28(7)
10. 赵军, 邓毅, 段家祗 闪光法测定不良导体热导率实验的研究与改进[期刊论文]-物理实验2002, 22(12)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200801025.aspx